

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

RAYMOND SIFFERLEN

INGÉNIEUR E.N.S.C.P.

1^{re} THÈSE

SUR LA STRUCTURE DE L'INTERFACE FER-OXYDE DE FER
ET SUR L'INSOLUBILITÉ DE L'OXYGÈNE DANS LE FER DE HAUTE PURETÉ

2^e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DU BIOXYDE D'URANIUM

Soutenues le 24 Janvier 1958, devant la Commission d'examen

<i>Jury</i> {	MM. G. CHAUDRON	<i>Président.</i>
	R. HOCART	{ <i>Examineurs.</i>
	J. BÉNARD	

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

RAYMOND SIFFERLEN

INGÉNIEUR E.N.S.C.P.

1^{re} THÈSE

SUR LA STRUCTURE DE L'INTERFACE FER-OXYDE DE FER
ET SUR L'INSOLUBILITÉ DE L'OXYGÈNE DANS LE FER DE HAUTE PURETÉ

2^e THÈSE

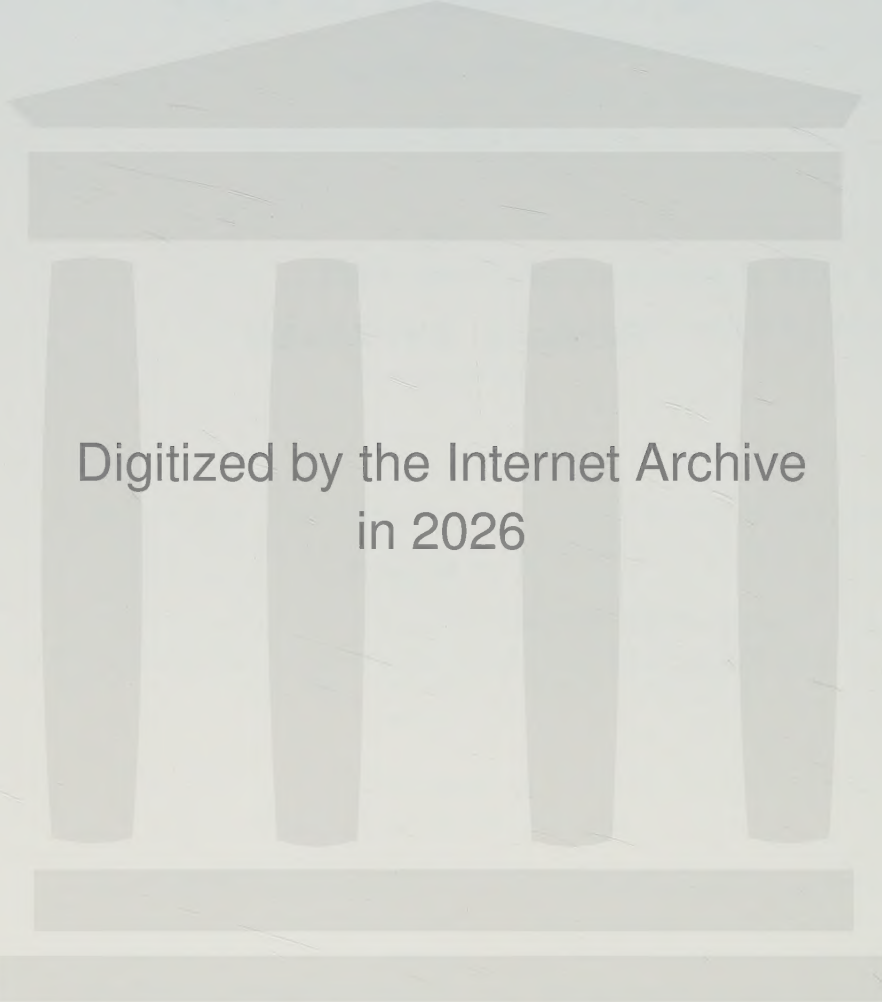
PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DU BIOXYDE D'URANIUM

Soutenues, le 24 Janvier 1958, devant la Commission d'examen

Jury	{	MM. G. CHAUDRON	{	Président.
		R. HOCART		Examineurs.
		J. BÉNARD		





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556008_0003

SUR LA STRUCTURE DE L'INTERFACE
FER-OXYDE DE FER
ET SUR L'INSOLUBILITÉ DE L'OXYGÈNE
DANS LE FER DE HAUTE PURETÉ

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen J. PÉRÈS

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et algèbre supérieure.	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	MAY	T	Biologie animale (P.C.B.).
PAUTHENIER ..	T	Électrotechnique générale.	CHOQUET	T	Calcul différentiel et intégral.
DE BROGLIE ..	T	Théories physiques.	FELDMANN	T	Biologie (P.C.B.).
PRENANT	T	Anatomie et histologie comparées.	GUINIER.....	T	Physique des solides.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	JOST	T	Physiologie comparée.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	FORTET	T	Calcul des probabilités.
LAUGIER	T	Physiologie générale.	SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et intégral.
M. CURIE	T	Physique (S.P.C.N.).	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	MALAVARD....	T	Aviation.
G. DARMOIS ...	T	Calcul des probabilités.	BRELLOT	T	Calcul différentiel.
BOURCART	T	Géographie physique et géologie dynamique.	NORMANT....	T	Chimie organique.
PLANTEFOL	T	Botanique.	BÉNARD	T	Chimie (P.C.B.).
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
PRÉVOST	T	Chimie organique.	DUGUE	T	Statistiques mathématiques.
BOULIGAND ...	T	Application de l'analyse à la géométrie.	GELOSO	T	Chimie (S.P.C.N.).
CHAUDRON....	T	Chimie appliquée.	SOULAIRAC....	T	Psychophysiologie.
WYART.....	T	Minéralogie.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
TEISSIER	T	Zoologie.	MARÉCHAL ...	T	Optique théor. et appliquée.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	KIRRMANN....	T	Théories chimiques.
P. AUGER	T	Physique quantique et relativité.	CHADEFAUD..	T	Botanique.
MONNIER	T	Physiologie générale.	DESTRIAU ...	T	Physique (M.P.C.).
PIVETEAU	T	Paléontologie.	M ^{lle} LE BRETON.	T	Physiologie générale.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	SALEM	T	Mathématiques générales.
H. CARTAN ...	T	Mathématiques (E.N.S.).	LELONG	T	Mathématiques générales.
LAFFITTE	T	Chimie générale.	DEVILLERS ...	T	Anatomie et histologie comparées.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.	EHRESMANN ...	T	Topologie algébrique.
COULOMB	T	Physique du globe.	FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
M ^{lle} COUSIN ...	T	Biologie animale (S.P.C.N.).	GLANGEAUD ...	T	Géographie physique et géologie dynamique.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	GODEMENT ...	T	Mathématiques (M.P.C.).
P. DRACH	T	Zoologie.	PISOT	T	Calcul des probabilités.
KASTLER	T	Physique.	ROCH	T	Géologie.
EPHRUSSI ...	T	Génétique.	SCHATZMANN ..	T	Astrophysique.
WURMSER	T	Biologie physicochimique.	TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.).	ZAMANSKY ...	T	Mathématiques générales.
GAUTHERET ...	T	Biologie végétale (P.C.B.).	LENNUIER ...	T	Physique (M.G.P.).
LUCAS	T	Recherches physiques.	RIZET	T	Génétique.
A. THOMAS ...	T	Biologie cellulaire.	ROUTHIER ...	T	Géologie appliquée.
ARNULF	T	Optique appliquée.	M ^{me} TONNELAT.	T	Théories physiques.
M. MORAND ...	T	Enseignement de physique.	DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
SOLEILLET ...	T	Physique.	SOUCHAY	T	Chimie générale.
FORTIER.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.	AIGRAIN	T	Physique (P.C.B.).
DANJON	T	Astronomie.	BRUSSET	T	Chimie minérale.
LAPORTE	T	Physique générale et radioactivité.	M. LÉVY	T	Physique théorique.
JANET	T	Mécanique analytique et mécanique céleste.	LENORMANT ...	T	Physiologie.
PETIT	T	Biologie maritime.	M ^{me} CHAIX ...	T	Chimie biologique.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	M ^{me} HUREL-PY.	T	Biologie végétale (P.C.B.).
GALLIEN	T	Embryologie.	PIAUX	T	Chimie (P.C.B.).
EICHHORN ...	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	BRUN	T	Mécanique expér. des fluides.
DE CUGNAC ...	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	LEDERER	T	Chimie biologique.
M ^{lle} CAUCHOIS ..	T	Chimie physique.	M ^{me} DUBREIL ..	T	Mathématiques.
THELLIER	T	Physique du globe.	M ^{me} LELONG ...	T	Mathématiques (E.N.S.).
L'HÉRITIER ...	T	Génétique.	BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
GRIVET.....	T	Radioélectricité.	COTTE	T	Physique (M.P.C.).
PONCIN	T	Mécanique générale.	DUBOIS J.-E. .	T	Chimie (S.P.C.N.).
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.	LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).
QUELET	T	Chimie organique.	MICHEL	T	Chimie (S.P.C.N.).
CAGNIARD ...	T	Géophysique appliquée.	OLMER	T	Énergétique générale.
CHAMPETIER ..	T	Chimie macromoléculaire.	ROUAULT	T	Physique générale.
CUVILLIER ...	T	Micropaléontologie.	GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
JUNG	T	Pétrographie.	BARCHEWITZ ..	T	Chimie physique.
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.	BROSSEL	T	Physique atomique.
WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.	BUSER	T	Biologie animale (P.C.B.).
JACQUINOT ...	T	Spectroscopie et physique céleste.	CAMUS	T	Biologie végétale (P.C.B.).
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.	CASTAING	T	Physique générale.
DESTOUCHES ..	T	Théories physiques.	CURIEN	T	Minéralogie et cristallographie.
PRUVOST	T	Géologie.	MOYSE	T	Physiologie végétale.
AMIEL	T	Chimie générale (P.C.B.).	NOIROT	T	Évolution des êtres organisés.
HOCART	T	Minéralogie.	PANNETIER ...	T	Chimie (P.C.B.).
J. P. MATHIEU..	T	Physique (P.C.B.).	POSSOMPES ...	T	Biologie animale (P.C.B.).
			PULLMANN....	T	Chimie théorique.
			TEILLAC	T	Physique nucléaire et radioactivité.
			TONNELAT	T	Biologie physicochimique.
			VILLÉ	T	Économétrie.
			WILLEMART ...	T	Chimie (P.C.B.).
			DODÉ	T	Chimie.
			FREYMANN ...	T	Physique (S.P.C.N.).
			GUINOCHET ...	T	Biologie végétale (Orsay).
			ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).
			M ^{lle} JOSIEN ...	T	Chimie (P.C.B.).
			CHEVALLEY ...	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
			DESNUELLE ...	T	Chimie biologique.

Secrétaire général C. MONIER

A ma Mère,
en témoignage d'affection
et de reconnaissance

A ma femme,
en témoignage d'affection

A Monsieur le Professeur
Georges CHAUDRON
Membre de l'Institut

Hommage de profonde
et respectueuse gratitude

TABLE DES MATIÈRES

	PAGES
AVANT-PROPOS	1

CHAPITRE PREMIER

Étude de la formation du protoxyde de fer à la surface du métal

I. — Préparation de la couche d'oxyde. Méthodes d'étude.....	3
1° Nature du métal utilisé et préparation de surface.....	3
2° La méthode d'oxydation et l'examen micrographique	4
II. — Structure de la pellicule de protoxyde de fer	6
III. — Étude de la croissance de la pellicule	6
1° Détermination des conditions de l'oxydation	6
2° Variation de la vitesse d'oxydation en fonction de la composition du mélange oxydant et de la température	7
3° Croissance isotherme des pellicules	8
IV. — Composition et mode de formation de la pellicule	9
1° Étude du protoxyde formé par oxydation isotherme	10
2° Constitution des pellicules	11
3° Mécanisme de l'oxydation du métal	12

CHAPITRE II

Étude de l'interface métal-oxyde. Influence des impuretés du métal

I. — Étude de l'oxydation d'un fer pur industriel	13
1° Mécanisme de la formation des irrégularités de l'interface	16
2° Variation de la vitesse d'oxydation du fer Armco.....	16
II. — Influence des impuretés métalliques	19
1° Impuretés moins oxydables que le fer	19
2° Impuretés plus oxydables que le fer	24
III. — Influence des impuretés métalloïdiques	25
1° Influence de faibles teneurs en atomes étrangers sur la structure de l'interface métal-oxyde	25
2° Influence de l'état structural du métal	32
ANNEXE	34

CHAPITRE III

Étude au microscope électronique de la structure de l'interface métal-oxyde

	PAGES
I. — Les techniques de répliques pour la microscopie électronique	36
II. — Étude de la structure de l'interface métal-oxyde	38
1° Étude de l'oxydation du fer électrolytique.....	38
a) Mise en évidence d'une structure fine à l'interface métal-oxyde	38
b) Influence des conditions de l'oxydation	38
c) Influence des impuretés métalloïdiques	43
2° Étude de l'oxydation du fer de « zone fondue »	43
III. — Interprétation des résultats	47
1° Aspects théoriques de l'oxydation	48
a) La formation de lacunes au cours de l'oxydation	48
b) Contraintes imposées par l'oxyde au métal	48
2° Défauts de réseau dans la couche superficielle du métal	50
a) Influence des impuretés sur la structure de l'interface	50
b) La formation d'imperfections structurales à l'interface métal-oxyde ..	50
c) Influence de l'état structural du métal	50
d) Sur la cristallisation de l'oxyde	51

CHAPITRE IV

Sur l'insolubilité de l'oxygène dans le fer de haute pureté

I. — Modes de dosages et de préparation des échantillons.....	52
1° La micro-analyse de l'oxygène	52
2° La purification du fer par des recuits à haute température dans l'hydrogène.	53
3° L'oxydation et la mise en équilibre du fer avec l'oxygène.....	54
II. — Influence de la pureté et de la structure du métal sur la solubilité de l'oxygène dans le fer	54
III. — Mode de diffusion de l'oxygène dans le fer	57
1° Influence de l'écrouissage et du recuit	57
2° Mise en évidence d'une diffusion intergranulaire de l'oxygène dans le fer ..	59
IV. — Influence de la température sur la solubilité de l'oxygène dans le fer	59
CONCLUSIONS	62
BIBLIOGRAPHIE	63

AVANT-PROPOS

Nous prions M. Georges CHAUDRON, Membre de l'Institut, Professeur à la Faculté des Sciences, Directeur du Laboratoire de Vitry (Centre d'Études de Chimie Métallurgique du C.N.R.S.), de bien vouloir accepter l'expression de notre respectueuse gratitude pour la direction qu'il a donnée à nos travaux et l'intérêt qu'il nous a toujours témoigné.

Nous remercions M. Léon MOREAU, Directeur-Adjoint du Laboratoire, qui nous a fait bénéficier de son expérience.

Nous remercions également M. COLLONGUES, Chef de Service au Laboratoire de Vitry, qui a été à la base de nos premiers succès, et M. TALBOT, dont les travaux nous ont été fort utiles.

Nous exprimons notre amicale gratitude à tous nos collègues du Laboratoire de Vitry, et plus particulièrement à M^{me} BOURELIER, pour ces quelques années d'amicale et fructueuse collaboration.

Nous tenons à exprimer notre respectueuse reconnaissance à M. l'Ingénieur Général de l'Air P. VERNOTTE qui nous a permis l'impression de ce travail au S.D.I.T.

ÉTUDE DE LA FORMATION DU PROTOXYDE DE FER A LA SURFACE DU MÉTAL

Nous nous sommes proposé d'étudier la formation du protoxyde de fer à la surface du métal quand on oxyde le fer dans un mélange d'hydrogène et de vapeur d'eau en proportions bien déterminées.

Cette méthode, utilisée par COLLONGUES [2], afin d'étudier les propriétés de la phase protoxyde de fer qui prend seule naissance dans ces conditions, permet d'obtenir une couche compacte d'oxyde parfaitement adhérente au métal. Il est alors possible de faire une étude micrographique de l'interface métal-oxyde au microscope électronique.

J. BÉNARD et CHOLET-COQUELLE [3] et, plus tard, PAÏDASSI [4] ont été parmi les premiers à faire une étude complète de l'oxydation du fer par la méthode micrographique. Ils ont étudié les pellicules épaisses obtenues par des oxydations de longues durées à l'air et à hautes températures. Ils ont montré la structure et déterminé les conditions de formation des trois couches d'oxydes différents qui prennent naissance dans ces conditions. Cependant une étude approfondie de l'interface métal-oxyde n'avait pu être effectuée par ces auteurs. En effet, les pellicules ainsi formées sont rarement bien compactes, et se séparent facilement de leur support métallique. Au contraire, l'oxydation dans les mélanges hydrogène-vapeur d'eau donne naissance à une phase unique ce qui est favorable à une étude du mécanisme de formation de la pellicule d'oxyde sur son support métallique.

I. — PRÉPARATION DE LA COUCHE D'OXYDE — MÉTHODES D'ÉTUDE

1° Nature du métal utilisé et préparation de surface.

Dès le début de notre travail, l'emploi d'un fer industriel du type Armco nous a montré que les impuretés jouaient un rôle très important au cours de l'oxydation du fer en couche épaisse. Il était nécessaire d'utiliser un fer beaucoup plus pur pour expliquer certains phénomènes qui apparaissaient comme très complexes avec les fers industriels.

Aussi il était indispensable d'utiliser des fers de très haute pureté. Une méthode de préparation de fer électrolytique très pur a été mise au point par J. TALBOT, Ph. ALBERT, M. CARON et G. CHAUDRON [5]. Le tableau I donne la composition de ce métal. Les teneurs en impuretés métalloïdiques, assez élevées dans le métal de départ,

sont abaissées à des valeurs assez constantes par une série de recuits dans l'hydrogène pur et sec, alternant avec des laminages. Un affinage poussé de ce fer a également été effectué au laboratoire, par la méthode de la zone fondue [6]. Le fer ainsi purifié a une teneur en impuretés métalloïdiques extrêmement basse (tabl. I).

TABLEAU I

Analyse des fers purs préparés au laboratoire (en parties par million)
(1 p.p.m. = 0,0001 %)

ÉLÉMENTS DOSÉS	FER ÉLECTROLYTIQUE	FER DE « ZONE FONDUE »
Oxygène	De 50 à 20 ⁽¹⁾	3
Carbone	De 40 à 10 ⁽¹⁾	25 et 8
Soufre	15	5 et 0,3
Phosphore	1 à 2	0,02
Chlore	De 900 à 600 ⁽¹⁾	0,2
Arsenic	1	0,5
Cuivre	4,5	1
Cobalt	0,5	0,5
Nickel	75	30 à 45
Manganèse	0,25	0,25
Calcium		5

(1) Suivant le traitement dans H₂ à 880° C ou à 1 200° C.

Les échantillons de fer à oxyder sont polis électrolytiquement après laminage et recuits dans l'hydrogène pur et sec à la température désirée. Ils sont conservés dans un dessiccateur avant emploi.

2° La méthode d'oxydation et l'examen micrographique.

Les échantillons sont oxydés dans un mélange H₂-H₂O en proportions parfaitement déterminées. On obtient ce mélange en faisant passer l'hydrogène purifié dans un saturateur d'eau placé dans un thermostat dont la température peut être réglée à $\pm 0,1^{\circ}$ C près dans un intervalle de température de 76 à 98° C. Le mélange gazeux est amené au tube laboratoire vertical par un tube de verre chauffé électriquement. Nous avons installé un débitmètre à capillaire sur le tube d'arrivée de l'hydrogène pour contrôler le débit gazeux et assurer, ainsi, la parfaite reproductibilité de nos conditions d'oxydation.

L'échantillon est préalablement suspendu dans la partie supérieure du tube laboratoire. Puis on le descend dans la zone de température constante du four. A la fin de l'oxydation, le fil de suspension est décroché, et l'échantillon tombe dans un récipient

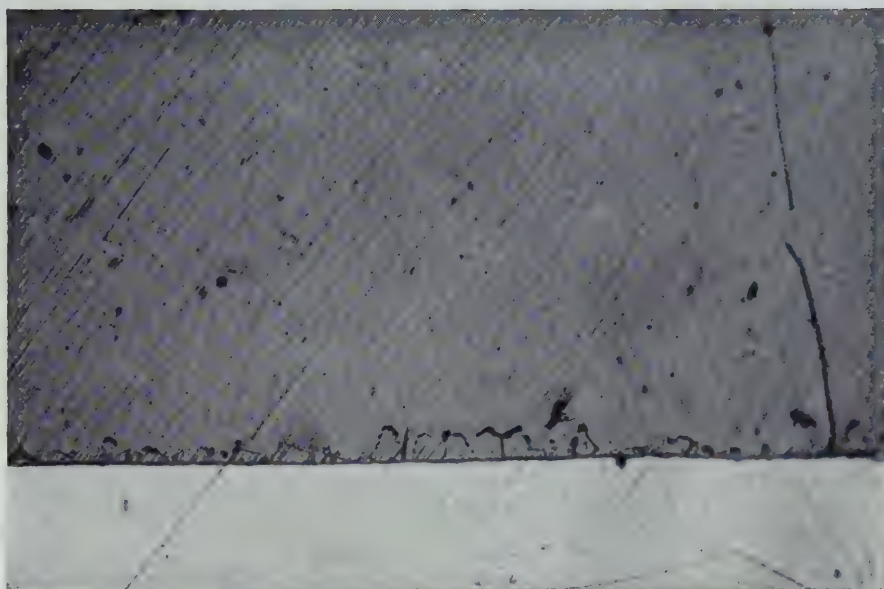
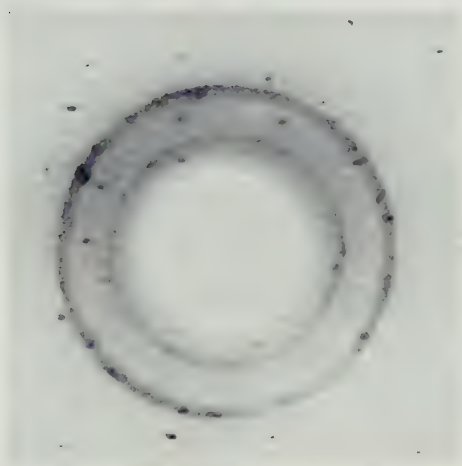
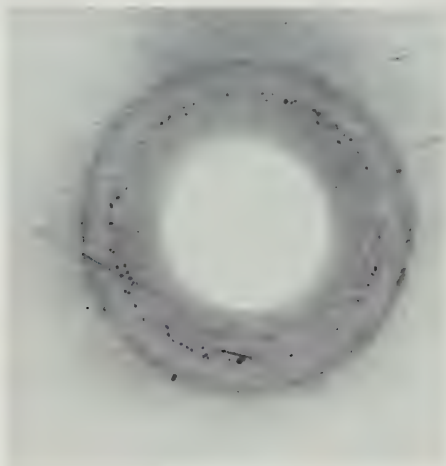


Fig. 1. — Aspect de la pellicule de protoxyde au voisinage du métal.
L'interface est parfaitement linéaire

1 000.



(a)



(b)

Fig. 2. — Diagrammes de rayons X en retour

(a) : sur un gros cristal de fer; (b) : sur l'oxyde voisin du gros cristal de fer;
.: raies de l'étalon NaCl

d'eau distillée. Ce refroidissement très rapide permet d'éviter la décomposition du protoxyde de fer.

Ces échantillons oxydés sont enrobés dans l'alliage de Wood pour l'examen micrographique d'une section plane. Un polissage mécanique très soigné est nécessaire. Une attaque au nital à 1,5 % est effectuée sur l'échantillon poli, afin de révéler la structure du métal et celle de l'oxyde.

II. — STRUCTURE DE LA PELLICULE DE PROTOXYDE DE FER

L'examen au microscope de la section d'une plaquette de fer pur oxydée à haute température, entre 600° et 1 000°, dans des conditions de formation d'une pellicule épaisse, montre un interface linéaire et continu, qui sépare le métal de l'oxyde (*fig. 1*). L'analyse aux rayons X indique que l'oxyde est constitué de protoxyde de fer rigoureusement exempt d'autres oxydes. La pellicule de protoxyde de fer ainsi obtenue est compacte et adhère parfaitement au métal.

Une attaque à l'acide chlorhydrique N/20 révèle en général deux couches successives de cristaux :

1° vers l'extérieur, une couche massive constituée de grands cristaux basaltiques;

2° au contact du métal, une couche très fragile et très mince, de l'ordre du micron, formée de petits cristaux fortement adhérents au métal. Son épaisseur est variable et dépend de la pureté du métal : on ne l'observe pas sur le fer de zone fondue.

L'existence de petits cristaux le long de l'interface indique que la relation d'épitaxie entre l'oxyde et le métal ne se produit pas simplement, bien que la surface externe de la pellicule d'oxyde semble présenter l'aspect des différents grains du métal sous-jacent.

Les rayons X permettent de compléter cette observation. Nous avons oxydé à 850° pendant 6 h de gros cristaux de fer pur. Le diagramme de rayons X montre que les petits cristaux d'oxyde qui se sont formés à l'interface sur un gros cristal de fer pur ne possèdent pas, dans ce cas, d'orientation privilégiée, car on observe un anneau ponctué continu (*fig. 2*).

III. — ÉTUDE DE LA CROISSANCE DE LA PELLICULE

Avec des mélanges H_2 - H_2O de compositions différentes, nous disposons d'un domaine étendu d'oxydation. Nous devons donc préciser nos conditions d'oxydation, et, pour cela, indiquer l'influence de la pression d'oxygène sur la vitesse d'oxydation aux diverses températures utilisées.

1° Détermination des conditions de l'oxydation.

Nous définissons le mélange oxydant utilisé par le rapport des pressions partielles $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$.

Nous indiquons sur le tableau II les compositions des mélanges oxydants pour quelques températures de l'eau du saturateur. Nous avons fait figurer sur le tableau les compositions et les paramètres cristallins de la phase protoxyde de fer en équilibre

TABLEAU II

TEMPÉRATURE DU SATURATEUR °C	$\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$	COMPOSITIONS ET PARAMÈTRES DE FeO			
		ÉQUILIBRE A 850°		ÉQUILIBRE A 750°	
		% Fe total	a_{FeO} (Å)	% Fe	a_{FeO} (Å)
77°	0,70	77,6	4,312 ₆	77,6	4,312 ₆
88°	1,78	76,4	4,288 ₅	76,0	4,282 ₅
93°	3,42	75,8	4,282 ₅	Fe ₃ O ₄	
95°	5,05	Fe ₃ O ₄			
96°	6,38	Fe ₃ O ₄			

avec le mélange correspondant, pour la température de 850° que nous avons utilisée le plus généralement, et pour la température de 750° à titre de comparaison (d'après les valeurs données par J. BÉNARD [7]).

Pour les rapports $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$ élevés, la phase en équilibre est la magnétite. La limite du domaine du protoxyde est atteinte pour un rapport de 3,42 à 850° et seulement de 1,78 à 750°.

2° Variation de la vitesse d'oxydation en fonction de la composition du mélange oxydant et de la température.

Nous avons mesuré l'épaisseur de la couche de protoxyde formée après 15 h d'oxydation de fer pur électrolytique, dans différents mélanges H₂-H₂O.

Nous avons obtenu les valeurs suivantes (tabl. III) :

TABLEAU III

$\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$	0,70		1,78				6,38			
θ° C.	750	850	650	700	750	850	650	700	750	850
E. μ	22	60	25	50	72	220	50	160	280	700

Nous avons reporté sur la *figure 3* le résultat de nos mesures en fonction de la température d'oxydation.

Pour les atmosphères peu oxydantes, l'épaisseur de la couche demeure faible et varie peu avec la température. Au contraire, la vitesse d'oxydation varie beaucoup avec la température pour les atmosphères plus oxydantes, surtout quand la phase à l'équilibre est la magnétite.

Dans ce cas, nous avons noté une discontinuité entre 900° et 950° dans la courbe de variation de la vitesse d'oxydation. La courbe est alors analogue à celle obtenue par

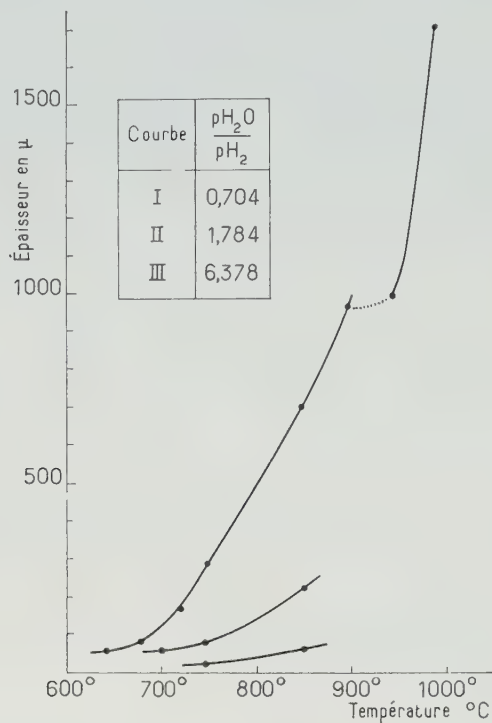


Fig. 3. — Variation de l'épaisseur de la pellicule de protoxyde formée à la surface du fer, après 15 h d'oxydation, en fonction de la température

J. BÉNARD et C. COQUELLE [3] par oxydation du fer à l'air. Cette anomalie paraît liée à la transformation $\alpha - \gamma$ du fer : dans cette zone, l'adhérence au métal des pellicules d'oxyde est défectueuse. Cependant à 950°, la continuité métal-oxyde est aussi parfaite qu'à 850°.

3° Croissance isotherme des pellicules.

Dans le cas d'un mélange riche en vapeur d'eau, nous avons étudié la croissance isotherme de la pellicule d'oxyde en mesurant l'épaisseur de la couche formée après différentes durées d'oxydation. La *figure 4* représente les courbes obtenues pour les deux températures de 750° et de 850°.

On peut remarquer que les épaisseurs des couches d'oxyde formées dans ce mélange sont comparables aux épaisseurs des couches formées dans l'air à une même température, mesurées au bout du même temps par BÉNARD et COUELLE [3]. Nous avons attribué ce résultat à une meilleure continuité entre l'oxyde et le métal, et à la formation d'un oxyde plus compact dans le mélange H_2-H_2O , ce qui favorise une meilleure diffusion des éléments de la réaction. De plus, l'existence de plusieurs oxydes dans la pellicule superficielle formée à l'air doit modifier la cinétique globale du phénomène par suite de l'influence des réactions aux différentes limites de phases. En particulier, la présence de Fe_3O_4 rend la vitesse d'oxydation indépendante de la pression

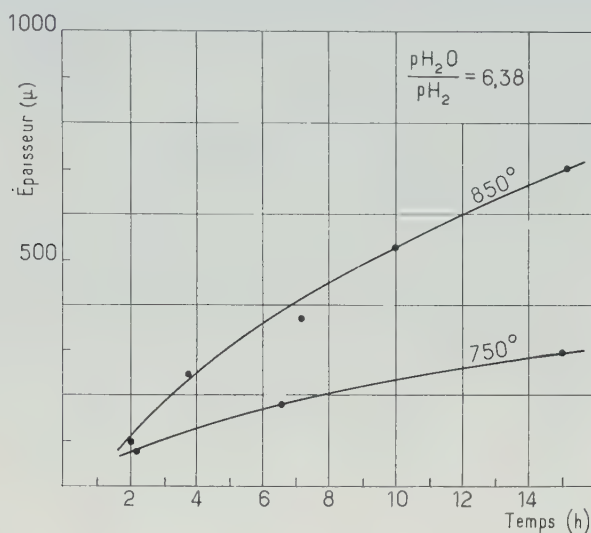


Fig. 4. — Variation de l'épaisseur de la pellicule en fonction du temps d'oxydation dans un même mélange gazeux

d'oxygène, puisque au contact de FeO , la pression partielle de l'oxygène est égale à la pression de dissociation de Fe_3O_4 à la température d'oxydation. C'est bien ce qui a été vérifié par PFEIFFER et HAUBMEYER [8].

IV. — COMPOSITION ET MODE DE FORMATION DE LA PELLICULE

En déterminant la composition du protoxyde formé dans les différents mélanges oxydants, nous avons pu compléter et interpréter les résultats donnés par les mesures de cinétique.

On sait que le paramètre cristallin de la phase protoxyde de fer varie suivant la teneur en fer de $a = 4,283_5 \text{ \AA}$ pour les protoxydes les plus riches en oxygène (75,8 % Fe) à $a = 4,312_6 \text{ \AA}$ pour les protoxydes les plus riches en fer (77,7 % Fe) [7].

Pour étudier les variations de composition de la pellicule d'oxyde au cours de l'oxydation, nous avons donc mesuré les paramètres de la surface et des couches successives de la pellicule, par la méthode des rayons X en retour avec étalon :

$$(\lambda_K \propto \text{Fe} = 1,935, \text{ \AA}, \quad \text{étalon NaCl} \quad a = 5,639 \text{ \AA})$$

et

$$\lambda_K \propto \text{Co} = 1,7889 \text{ \AA}, \quad \text{étalon Ag} \quad a = 4,0859 \text{ \AA}.$$

1° Étude du protoxyde formé par oxydation isotherme.

Nous avons suivi la variation du paramètre de la couche superficielle d'oxyde d'échantillons de fer oxydés pendant des temps croissants à la température de 850° (*fig. 5*).

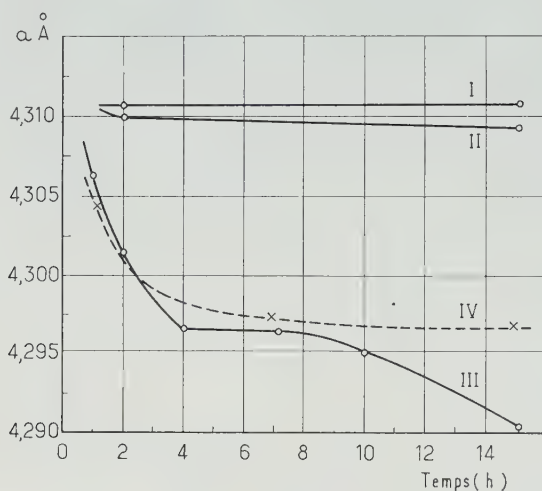


Fig. 5. — Variation du paramètre du protoxyde de fer à la surface de couches d'oxyde formées dans différents mélanges $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$

La variation de composition du protoxyde de fer demeure très faible quand le mélange gazeux est tel que $\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} = 0,7$ (courbe I), ou même 1,8 (courbe II). Dans les deux cas, le protoxyde de la pellicule reste sensiblement saturé de fer.

Pour un mélange gazeux riche en vapeur d'eau, par exemple tel que $\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} = 6,38$, la variation de composition du protoxyde de fer est plus importante (courbe III). Cependant, on n'observe pas de magnétite en surface. Après une décroissance rapide au début de l'oxydation, il semble même s'établir un régime d'équilibre, et la valeur du paramètre de la couche superficielle reste nettement supérieure à la valeur du paramètre correspondant à l'équilibre $\text{FeO-Fe}_3\text{O}_4$ ($a = 4,282 \text{ \AA}$), que l'on devrait obtenir avec ce mélange.

Ce phénomène est encore plus prononcé à la température de 750° (courbe IV, *fig. 5*).

Nous mettons ainsi directement en évidence la diffusion prépondérante des ions fer à travers la pellicule d'oxyde. On peut considérer cette diffusion comme seule responsable de la croissance de la pellicule de protoxyde de fer, tant que celle-ci reste adhérente au métal.

2° Constitution des pellicules.

Nous avons alors déterminé la loi de variation de la composition à l'intérieur de la pellicule. Pour cela, nous avons analysé à différents niveaux, depuis la surface, les pellicules obtenues après 15 h d'oxydation à 850° dans les trois mélanges gazeux utilisés (*fig. 6*).

L'épaisseur de la pellicule reste faible quand le protoxyde demeure sensiblement saturé de fer (courbes I et II).

La pellicule croît d'une façon notable quand il peut s'établir un gradient de composition suffisamment élevé. Mais alors, il existe vers l'interface métal-oxyde une variation de composition plus importante que dans le reste de la pellicule (courbe III).

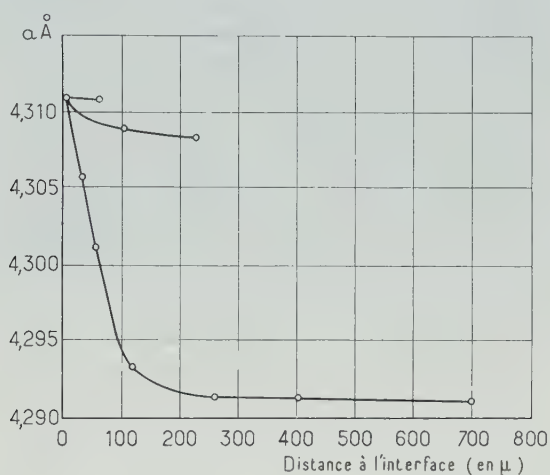


Fig. 6. — Variation du paramètre du protoxyde de fer à l'intérieur de couches d'oxyde formées dans différents mélanges H_2 - H_2O

Dans tous les cas, le paramètre du protoxyde au contact du métal est le même, et correspond à la valeur du paramètre de protoxyde de fer en équilibre avec le métal.

Nous indiquons dans le tableau IV les résultats obtenus à des températures comprises entre 600° et 900°.

TABLEAU IV

$\frac{pH_2O}{pH_2}$	0,70			1,78			6,38			
°C	700°	750°	850°	650°	750°	850°	650°	700°	750°	850°
a_{surf} Å ...	4,307	4,312	4,311	4,307	4,311	4,309	4,296	4,298	4,298	4,292
a_{interf} Å ...	4,307	4,312	4,312	4,307	4,312	4,312	4,307	4,308	4,312	4,312

3° Mécanisme de l'oxydation du métal.

L'expérience suivante nous a permis de mettre directement en évidence le mécanisme de l'oxydation du métal : une pellicule épaisse de protoxyde de fer est détachée de son support de fer, puis est appliquée contre un échantillon de fer pur poli électrolytiquement. Après chauffage sous vide à 850°, on constate que l'adhérence de

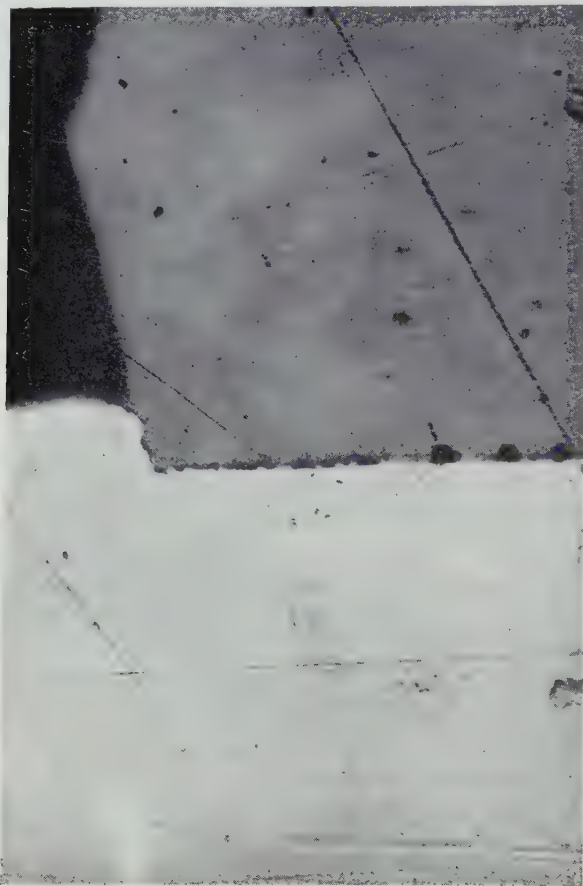


Fig. 7. — Progression de l'oxyde dans le métal
au cours du recuit sous vide
En même temps la pellicule s'est saturée de fer
($\times 1\ 000$)

l'oxyde sur le métal est parfaite et que l'oxyde a progressé vers l'intérieur du métal (*fig. 7*). Le paramètre cristallin de la couche superficielle d'oxyde, qui était à l'origine de $a = 4,289\text{ \AA}$, a atteint $4,312\text{ \AA}$ au bout de 10 h de chauffage. Le protoxyde s'est enrichi en métal jusqu'à l'équilibre avec le fer, et la progression de l'oxyde dans le métal s'est alors arrêtée.

CHAPITRE II

ÉTUDE DE L'INTERFACE MÉTAL-OXYDE INFLUENCE DES IMPURETÉS DU MÉTAL

Dans son important mémoire sur le mécanisme de l'oxydation du fer et de l'acier, où il mettait en évidence le rôle prépondérant de la diffusion du métal pendant la croissance de l'oxyde, PFEIL [9] signalait un enrichissement des couches internes de l'oxyde en éléments métalliques autres que le fer. Par la suite, plusieurs auteurs ont montré ce phénomène sur des alliages.

Mais dans le cas du fer pur, on pouvait penser qu'à de faibles teneurs les impuretés n'auraient plus d'influence sur la structure de l'interface métal-oxyde et sur l'oxydation du métal. Au contraire, l'influence des impuretés, même à des teneurs très faibles, s'est révélée très importante et la méthode micrographique a été particulièrement appropriée pour la mettre en évidence.

Nous montrerons au début de ce chapitre que l'étude de l'oxydation d'un fer pur industriel permet de préciser le rôle des impuretés à l'interface d'oxydation. Nous étudierons alors l'influence de l'addition d'impuretés métalliques au métal et nous montrerons ensuite le rôle très important des impuretés métalloïdiques du fer électrolytique, ce qui nous permettra d'envisager l'influence de la structure du métal sur la régularité de l'interface métal-oxyde du fer pur.

I. — ÉTUDE DE L'OXYDATION D'UN FER PUR INDUSTRIEL

Nous avons montré que l'on observe un interface linéaire et continu à la surface d'un fer pur préparé au laboratoire.

Dans le cas d'un fer pur industriel, de l'Armco, par exemple, l'interface est très irrégulière. COLLONGUES et CHAUDRON [10], qui avaient noté ce phénomène, l'ont attribué à la présence des impuretés. En effet, l'analyse moyenne de ce métal est la suivante :

Cu : 0,1 % environ; Ni : 0,059; Mn : 0,043; C : 0,037 et O : 0,04

Nous nous sommes proposé de déterminer le mode de formation des altérations de l'interface par l'étude simultanée de l'oxydation d'échantillons de fer très pur et de fer industriel [11].

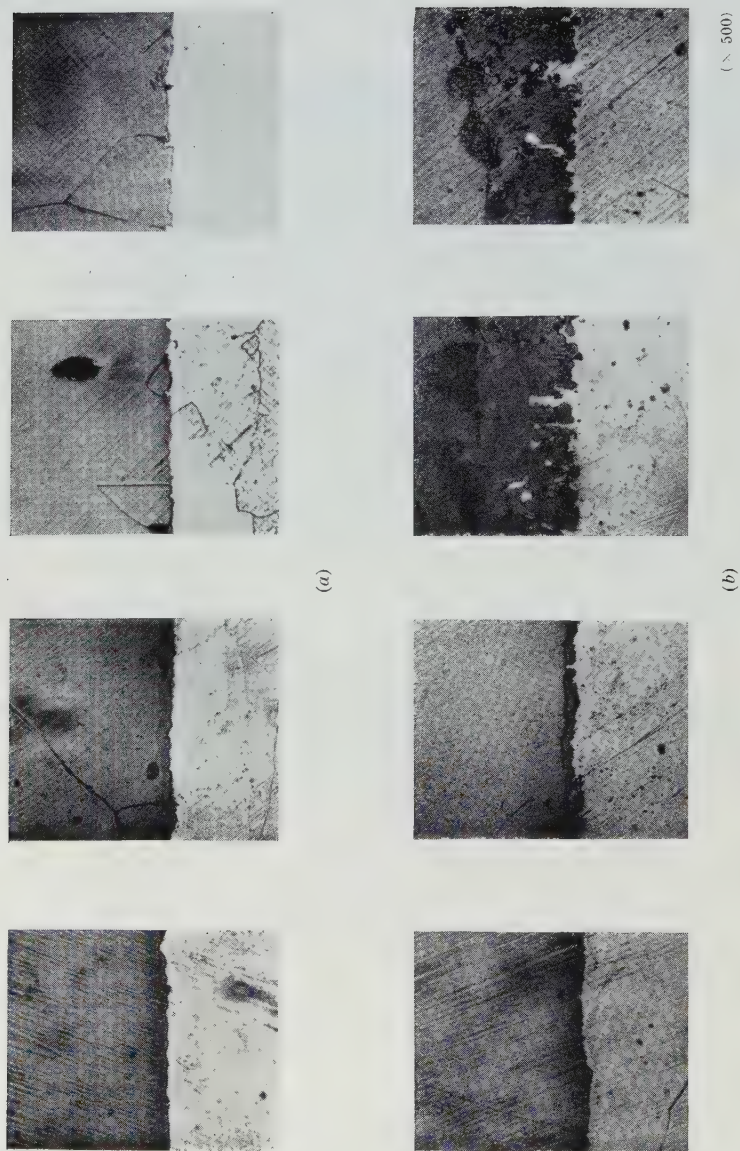


Fig. 8. — Variations de l'aspect de l'interface métal-oxyde au cours de l'oxydation

(a) : fer pur (1 h, 3 h, 5 h, 7 h) (b) : fer Armco (1 h, 3 h, 5 h, 7 h)

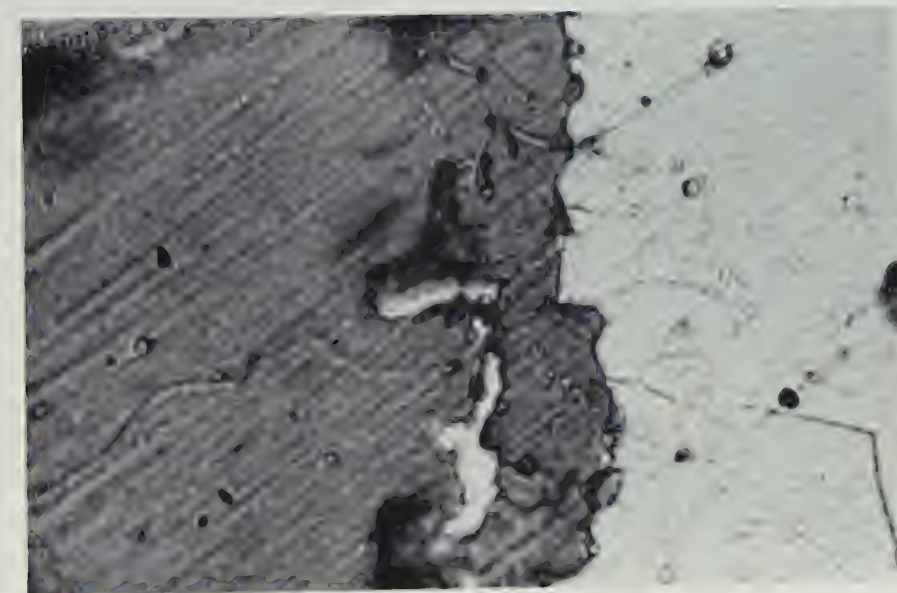


Fig. 9. — Aspect de l'interface sur un fer industriel après 5 h d'oxydation
Précipités de globules de métal dans l'oxyde voisin de l'interface



Fig. 10. — Aspect de l'interface d'un fer industriel montrant l'apparition d'une bande d'épaisseur dont la composition et la structure sont différentes de celles du métal sous-jacent
Durée d'oxydation : 3 h
($\times 1\,000$)

La température d'oxydation était 850°, et le mélange gazeux utilisé tel que $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} = 5,05$.

1° Mécanisme de la formation des irrégularités de l'interface.

Dans le cas du fer très pur, l'interface ne subit pas de modification importante au cours de l'oxydation. Son aspect est identique, au grossissement de 500, après 1 h, 3 h, 5 h et 7 h [*fig. 8 (a)*].

Dans le cas du fer Armco, au contraire, l'interface, qui est sensiblement linéaire après 1 h et 3 h, devient extrêmement irrégulier après 5 h d'oxydation, et ne semble pas se modifier ultérieurement [*fig. 8 (b)*]. On note des pénétrations profondes de l'oxyde dans le métal, et une couche de petits cristaux comprenant des inclusions métalliques, dans l'oxyde près de l'interface (*fig. 9*).

Nous attribuons l'apparition brusque de ces irrégularités à la ségrégation des impuretés à la surface du métal au cours de l'oxydation, puis à leur coalescence, et à l'oxydation interne des éléments plus oxydables que le fer.

Dès les premières heures de l'oxydation, il apparaît, en effet, le long de l'interface et dans le métal, une fine bande d'épaisseur sensiblement constante, de l'ordre de 10 μ au maximum. Sa composition et sa structure sont différentes de celle du fer sous-jacent (*fig. 10*), car elle est peu sensible à l'attaque chimique, et elle est constituée de très petits cristaux.

Nous avons mis en évidence la cristallisation de cette couche superficielle du métal par un examen micrographique sur une coupe effectuée parallèlement à l'interface. Ces petits cristaux du métal superficiel sont différents de ceux du métal sous-jacent (*fig. 11*). Ils ont à peu près les mêmes dimensions que les cristaux de l'oxyde à l'interface (*fig. 12*). Leur aspect ne change pas sensiblement au cours de l'oxydation, et demeure semblable après 3 h comme après 7 h, ou plus, d'oxydation.

Aucune trace de telle cristallisation n'apparaît sur le fer pur (*fig. 13*).

Dans le but de montrer l'influence de la vitesse d'oxydation sur la présence des impuretés à l'interface, nous avons recuit sous vide à 850° un échantillon de fer Armco oxydé 4 h. La progression de l'interface se trouve ainsi très rapidement arrêtée. Après 12 h de recuit sous vide, la couche d'impuretés a disparu, et l'on observe la structure non perturbée du métal sous-jacent (*fig. 14*). Les impuretés accumulées à l'interface au cours de l'oxydation ont diffusé dans le métal pendant le recuit sous vide et y ont formé une solution solide avec le fer.

2° Variation de la vitesse d'oxydation du fer Armco [12].

Nous avons constaté que la formation d'anomalies à l'interface semblait coïncider avec des variations dans la cinétique de l'oxydation. Pour suivre la cinétique d'oxydation, nous avons mesuré l'épaisseur de la couche d'oxyde formée à la surface de chaque échantillon, ainsi que son augmentation de poids après oxydation.

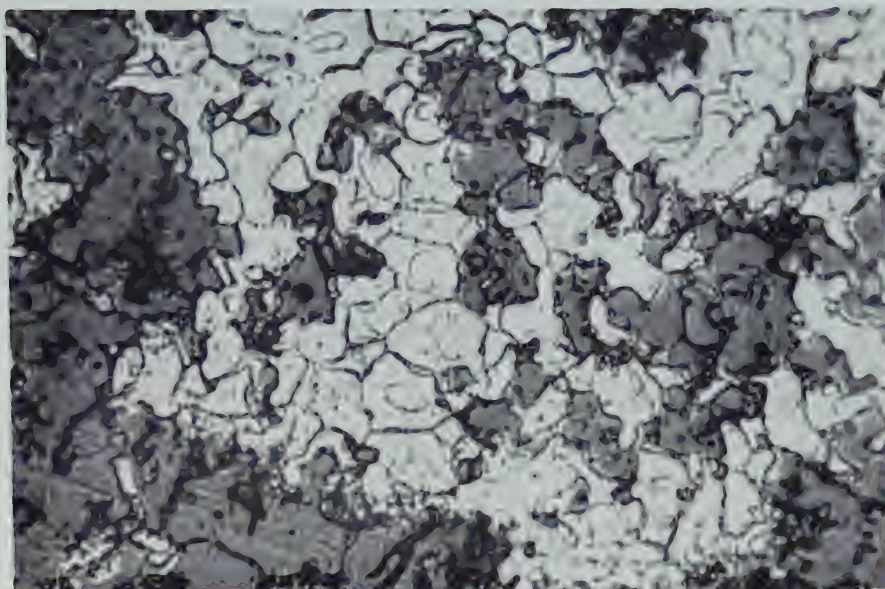


Fig. 11. — Aspect des petits cristaux du métal
à l'interface d'un fer industriel examiné dans le plan de l'interface
Durée d'oxydation : 3 h

($\times 800$)

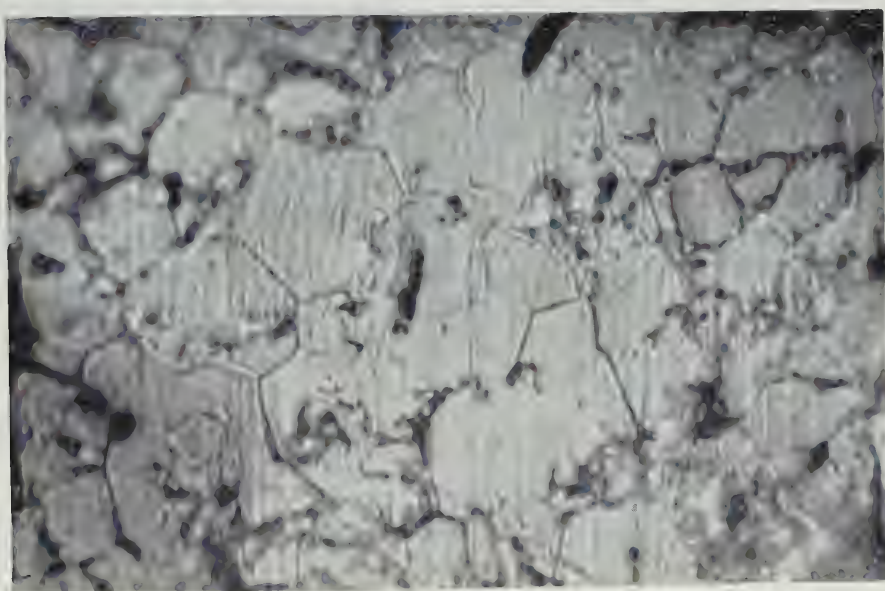


Fig. 12. — Aspect des petits cristaux de l'oxyde voisin de l'interface d'un fer industriel,
examinés dans le plan de l'interface
Durée d'oxydation : 3 h

($\times 800$)

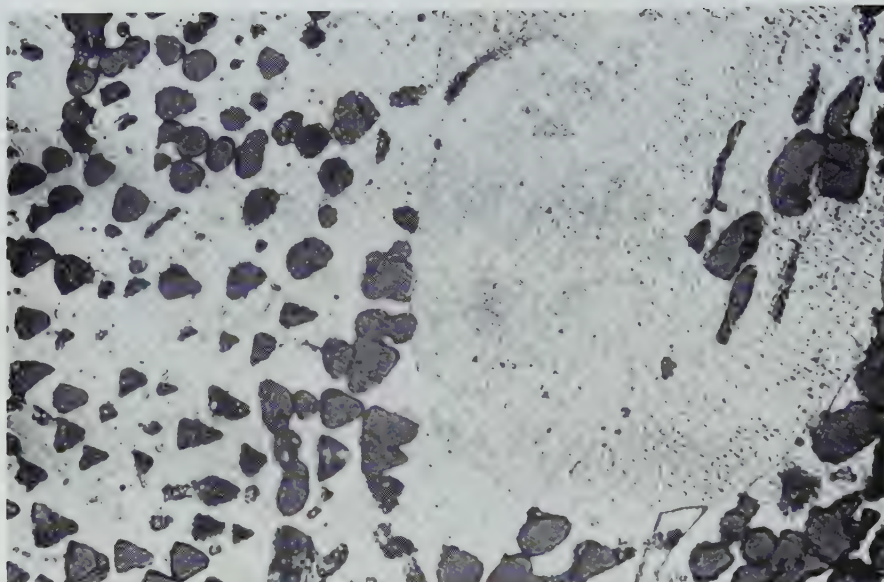


Fig. 13. — Aspect de l'interface de fer pur
Durée d'oxydation : 3 h
Examen dans le plan de l'interface

($\times 600$)

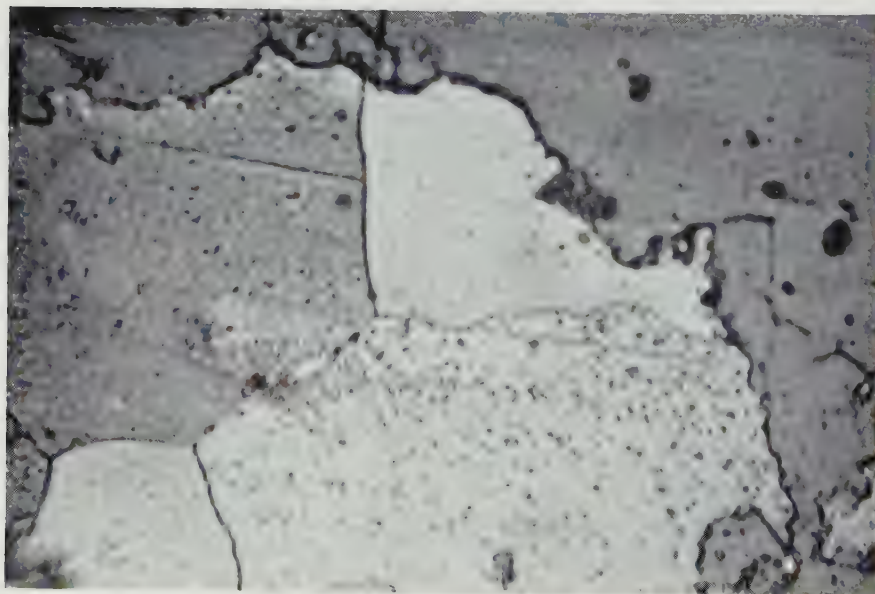


Fig. 14. — Aspect de l'interface d'un fer industriel recuit sous vide après oxydation,
examiné dans le plan de l'interface
On observe maintenant les cristaux équiaxes du métal

($\times 800$)

Pour un échantillon de fer Armco, la vitesse d'oxydation paraît se ralentir beaucoup après 4 h de chauffage à 850°, dans les conditions que nous avons indiquées. Nous avons attribué ce phénomène à un ralentissement de la diffusion des ions fer dans la phase protoxyde de fer, par la ségrégation des impuretés à l'interface métal-oxyde.

Puis la vitesse d'oxydation subit, à partir de 5 h de chauffage, un très net accroissement, que nous avons alors attribué à l'augmentation considérable de la surface de l'interface, provoquée par l'apparition des irrégularités. A partir de ce moment, l'oxydation suit exactement une loi parabolique par rapport au temps.

Nous avons toujours observé une grande adhérence des couches d'oxyde sur le métal, même après des temps d'oxydation très longs. Nous n'avons jamais constaté un décollement et une décohésion des cristaux qui laisseraient supposer la possibilité d'un apport direct de l'oxygène au métal.

Nous devons encore noter que ces phénomènes dépendent beaucoup des conditions de l'oxydation. Il peut y avoir un décalage dans le temps des divers processus de l'oxydation quand les conditions de l'oxydation sont différentes.

II. — INFLUENCE DES IMPURETÉS MÉTALLIQUES

Nous nous sommes alors proposé de déterminer la nature des impuretés susceptibles de créer cette couche de ségrégation à l'interface métal-oxyde. Nous avons étudié l'influence particulière de quelques impuretés métalliques sur l'aspect de l'interface.

Nous avons ajouté à du fer pur électrolytique, par fusion sous vide, une faible quantité d'un métal pur. Nous avons ainsi effectué des additions de cuivre, nickel, cobalt, manganèse et silicium à des teneurs variant de 0,1 à 1 % environ.

Dans tous les cas, après oxydation, nous avons noté que la partie de la pellicule oxydée voisine du métal s'enrichit en éléments d'addition, et que l'interface métal-oxyde est irrégulier.

1° Impuretés moins oxydables que le fer.

Nous avons pensé que la présence d'inclusions métalliques dans la couche d'oxyde voisine du métal, après 5 h d'oxydation, devait être attribuée à des impuretés telles que le cuivre, le nickel ou le cobalt, moins oxydables que le fer dans les conditions de nos expériences.

Par exemple, pour du fer contenant 0,3 % de cuivre, on distingue des globules jaunes brillants de cuivre dans l'oxyde proche de l'interface (*fig. 15*), et l'on retrouve ainsi l'aspect de la pellicule d'oxyde sur le fer pur industriel.

a) COUCHE MIXTE FORMÉE SUR LE FER CONTENANT DU NICKEL OU DU COBALT.

Dans le cas d'une addition de nickel à des teneurs de 0,6 % et de 0,1 %, ou de cobalt à une teneur de 0,5 %, nous avons observé qu'il se forme dans l'oxyde voisin de l'interface une couche mixte de métal et d'oxyde (*fig. 16 et 17*).

L'étude aux rayons X [13] montre que la couche externe de la pellicule, formée de gros cristaux compacts d'oxyde, est constituée de protoxyde de fer pur, alors que la couche mixte interne contient du protoxyde de fer de composition variable et des traces de cobalt métallique, par exemple.

J. BÉNARD et J. MOREAU [14] ont noté un phénomène analogue au cours de l'oxydation à l'air d'alliages Fe-Ni à 10 % ou 30 % de nickel.

Cette couche mixte est plus importante dans le cas du nickel que dans le cas du cobalt. Après 16 h d'oxydation, elle occupe plus de 30 % de l'épaisseur de la pellicule d'oxyde formée sur le fer contenant 0,6 % de nickel.

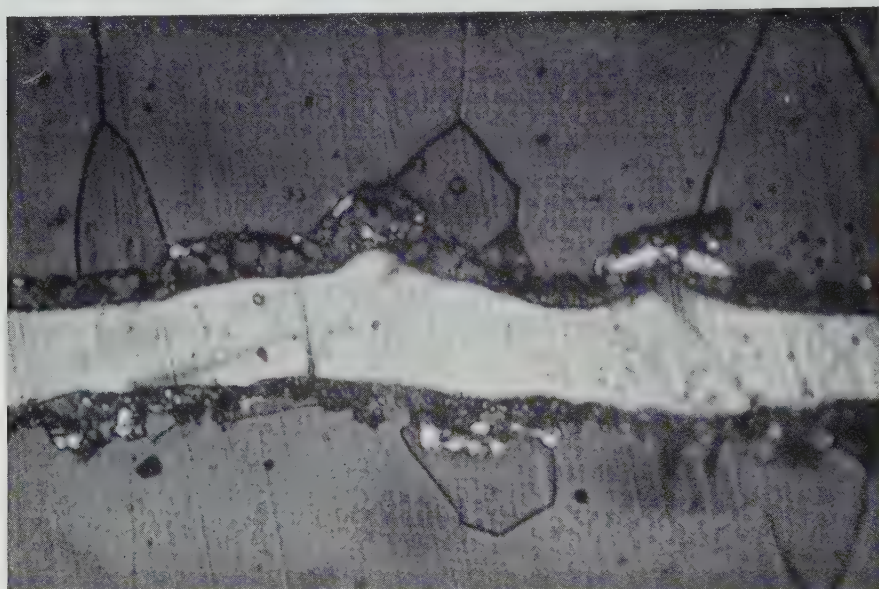


Fig. 15. — Pellicule d'oxyde formée à la surface d'un alliage Fe-Cu à 0,3 % Cu
Précipitation de globules de cuivre au voisinage du métal

($\times 2\,000$)

Dans le cas d'une addition de cobalt, COLLONGUES [2], indique qu'il semble se former au début de l'oxydation une couche constituée des deux oxydes FeO et CoO; ultérieurement, dans la zone d'oxyde riche en fer, voisine du métal, il se produit une réduction du CoO par le protoxyde de fer riche en fer, ce qui donne naissance à du cobalt pur.

Une telle réaction ne peut se produire avec le nickel, qui est totalement inoxydable dans la vapeur d'eau [15] : le fer s'enrichit en nickel à l'interface, et il se forme des inclusions d'alliage fer-nickel plus volumineuses.

Nous avons aussi noté une différence essentielle dans l'influence sur l'interface de ces deux types d'impuretés. Dans le cas du cobalt, la structure du métal demeure identique au cœur de la plaquette et au voisinage de l'interface. Au contraire, dans le cas du nickel, il apparaît une fine bande d'épaisseur uniforme entre l'oxyde et le métal

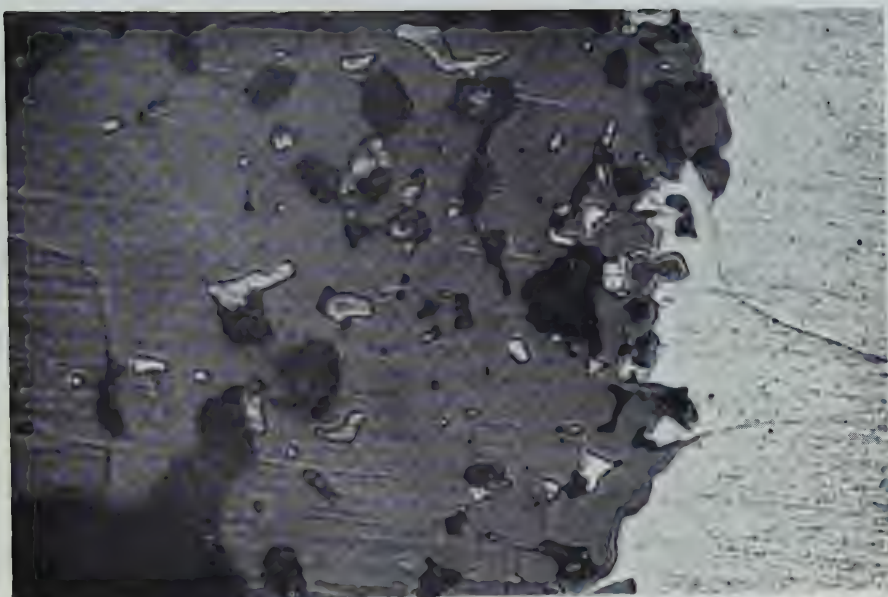


Fig. 15. — Pellicule d'oxyde formée à la surface d'un alliage Fe-Co à 0,5 % Co après 16 h d'oxydation à 850° C
Précipitation de globules de cobalt dans l'oxyde

800)



Fig. 16. — Pellicule d'oxyde formée à la surface d'un alliage Fe-Ni à 0,5 % Ni après 16 h d'oxydation à 800° C
Précipitation de globules de nickel dans l'oxyde

intact (*fig. 18*). L'attaque chimique révèle des stries parallèles à l'interface métal-oxyde et régulièrement espacées. On note également la présence de très petits cristaux.

Nous avons attribué ce phénomène à une transformation du métal due à l'enrichissement en nickel du fer proche de l'interface métal-oxyde. Ce phénomène se ferait d'une façon discontinue au cours de l'oxydation. Le cobalt étant alphasène ne peut



Fig. 18. — Interface métal-oxyde
à la surface d'un alliage Fe-Ni à 0,5 % Ni,
après 16 h d'oxydation à 850° C
($\times 1500$)

provoquer une telle transformation : le métal enrichi en cobalt conserve la même structure.

b) INFLUENCE DE LA TENEUR EN IMPURETÉS.

L'interface métal-oxyde est plus linéaire, et la couche mixte très réduite, sur le fer contenant 0,1 % de nickel.

Cependant, même à ce taux d'impuretés, cette couche mixte peut être observée dès le début de l'oxydation, tandis qu'elle n'apparaît sur le fer pur industriel que lorsque la concentration des impuretés accumulées à l'interface est suffisante.

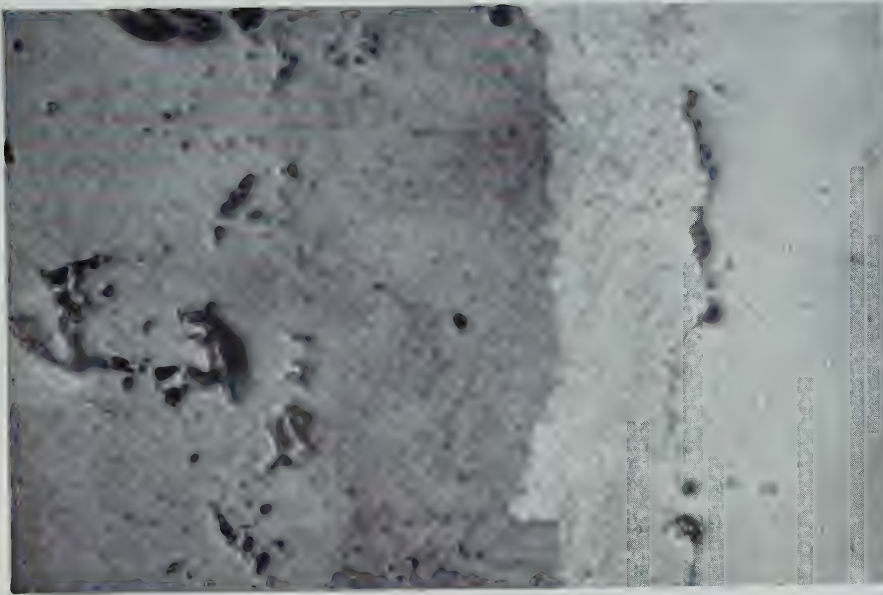


Fig. 20. — Interface oxyde formée à la surface d'un alliage Fe-Si à 1 % environ de Si.
On remarque la présence de lignes de précipitation parallèles à l'interface
($\times 1\,200$)



Fig. 19. — Micrographie électronique de l'interface à la surface d'un alliage Fe-Ni à 0,1 % Ni, après 2 h d'oxydation à 850°C.
Atténuation de l'interface et précipitation de globules de métal dans l'oxyde
($\times 10\,000$)

C'est ainsi que l'on observe, au microscope électronique, un interface très irrégulier sur le fer à 0,1 % de nickel, oxydé 2 h à 850° (*fig. 19*). On note alors dans l'oxyde des inclusions métalliques rassemblées surtout le long des joints de grains.

Ainsi, quand la teneur de l'addition métallique est faible, les inclusions restent concentrées près de l'interface, tandis qu'on les observe plus loin dans la pellicule d'oxyde pour des teneurs plus élevées. Quelle que soit la teneur, cependant, il semble que la proportion des inclusions et l'épaisseur de la couche mixte augmentent avec le temps d'oxydation, en suivant une loi certainement semblable à celle déterminée par J. BÉNARD et J. MOREAU sur des alliages.

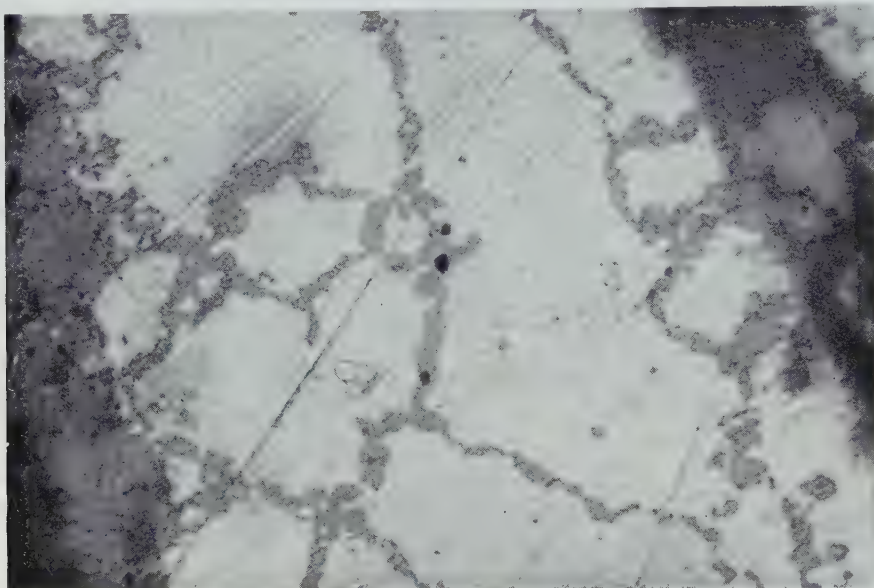


Fig. 21. — Oxydation interne préférentielle le long des joints de grains d'un alliage Fe-Mn à 1 % Mn environ ($\times 700$)

2° Impuretés plus oxydables que le fer.

Dans le cas d'un élément très oxydable comme le silicium, à une teneur de 1 % environ, il se forme dans le métal proche de l'interface des alignements de fines particules précipitées de silice (*fig. 20*). Ces particules ne se déplacent pas au cours de l'oxydation, et les alignements se retrouvent dans la couche d'oxyde. Ces précipités freinent la diffusion des éléments de la réaction, et la vitesse d'oxydation se ralentit considérablement.

Au contraire, dans le cas d'une addition de manganèse, à 1 % également, on observe une oxydation interne préférentielle le long des joints de grains du métal (*fig. 21*). L'oxyde de manganèse forme avec le protoxyde de fer une solution solide [16] et ne peut donc freiner l'oxydation. Il est intéressant de constater que la pénétration de l'oxyde dans le métal est essentiellement intercrystalline; il n'y a pratiquement pas d'oxyde dans les grains. Nous verrons que ce mode de diffusion de l'oxygène, en présence des impuretés, est général, et permet d'interpréter correctement la valeur de la solubilité de l'oxygène dans le fer suivant la pureté du métal.

III. — INFLUENCE DES IMPURETÉS MÉTALLOÏDIQUES

Plusieurs auteurs ont déjà signalé que l'on pouvait attribuer à la présence d'impuretés métalloïdiques en solution dans le fer, certains phénomènes observés au cours de l'oxydation [17]. En particulier, ces impuretés provoqueraient un manque d'adhérence de la pellicule formée à la surface du métal, même par oxydation ménagée [18], ce qui serait à l'origine du défaut de reproductibilité de certaines expériences.

Nous avons pu mettre en évidence l'influence spécifique des impuretés métalloïdiques en utilisant du fer dont la teneur en éléments métalliques est très basse.

Par exemple, nous avons ajouté 0,020 % de carbone à un fer de zone fondue, par cémentation gazeuse [19]. Après oxydation de 3 h à 850°, l'interface est très irrégulier (*fig. 22*). On distingue des failles et des hétérogénéités dans l'oxyde et des précipités à la surface du métal.

Mais c'est essentiellement l'étude de l'oxydation du fer électrolytique qui nous a permis de montrer une influence importante de certaines impuretés sur l'interface.

1° Influence de faibles teneurs en atomes étrangers sur la structure de l'interface métal-oxyde [20].

Nous avons préparé des échantillons de fer électrolytique longuement recuit au préalable dans l'hydrogène à 880°. Ces échantillons étaient laminés jusqu'à l'épaisseur de 0,7 mm environ, polis électrolytiquement et recuits de quatre à six jours dans l'hydrogène pur à 880°.

Nous les avons oxydés à 850° dans le mélange H_2-H_2O $\left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} = 5,05\right)$.

Sur une coupe transversale de la plaquette oxydée, on observe, au microscope optique, un interface curviligne dont l'amplitude des irrégularités est de l'ordre de 20 μ après 3 h d'oxydation (*fig. 23*). Ce phénomène apparaît dès le début de l'oxydation et continue à être observé après des oxydations de longues durées.

Après oxydation à 750° d'un des échantillons, il apparaît des anomalies semblables, bien que la pellicule soit moins épaisse. Nous avons pensé que ce phénomène provenait du métal.

Nous avons fait subir à ce fer électrolytique un recuit supplémentaire de 24 h à 1 200°. On effectue, de ce fait, une nouvelle purification en impuretés métalloïdiques. On observe après oxydation que l'interface présente toujours un aspect curviligne, mais l'amplitude des irrégularités est plus faible que précédemment, de l'ordre de 10 μ environ (*fig. 24*). Les anomalies de l'interface sont dans ce cas plus régulières et présentent souvent le même aspect sur certaines portions de l'interface (*fig. 25*).

Dans les deux cas, l'oxyde est parfaitement homogène et adhérent au métal, même après des durées d'oxydation plus longues.

L'influence de la pureté du métal nous semblait être très importante sur ces phénomènes. Nous avons enfin utilisé des échantillons de fer « de zone fondue », recuits

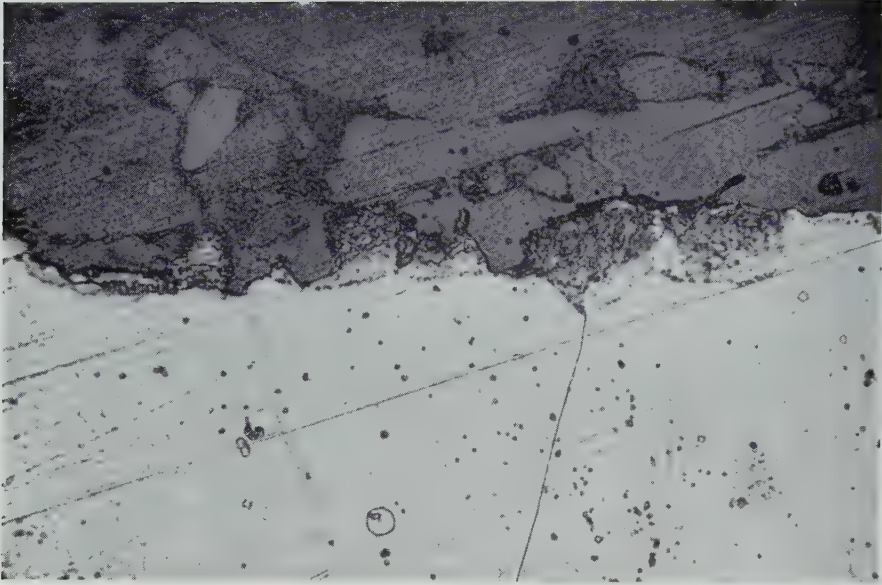


Fig. 22. Interface à la surface de fer contenant 0,020 % de carbone
3 h d'oxydation à 850° C (× 600)

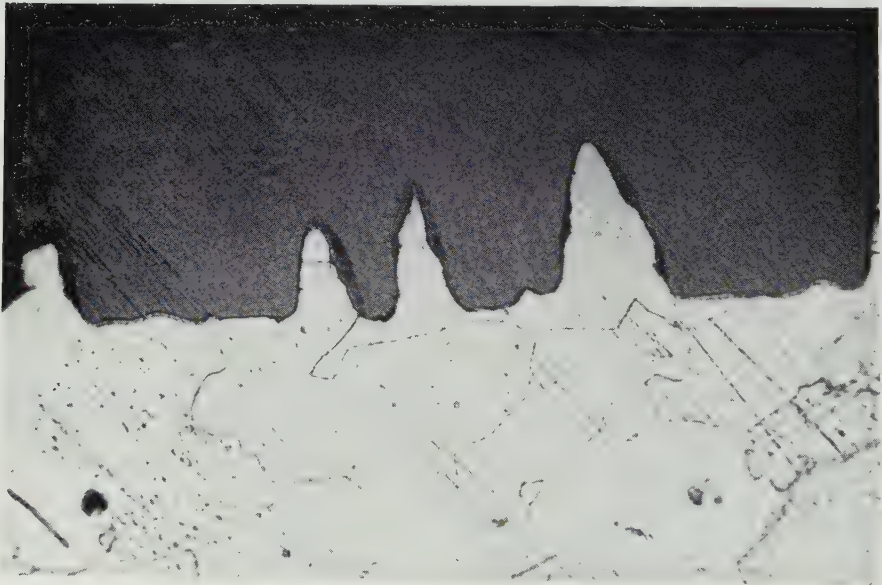


Fig. 23. Interface sur le fer électrolytique recuit à 880° C.
Durée d'oxydation : 3 h (× 600)

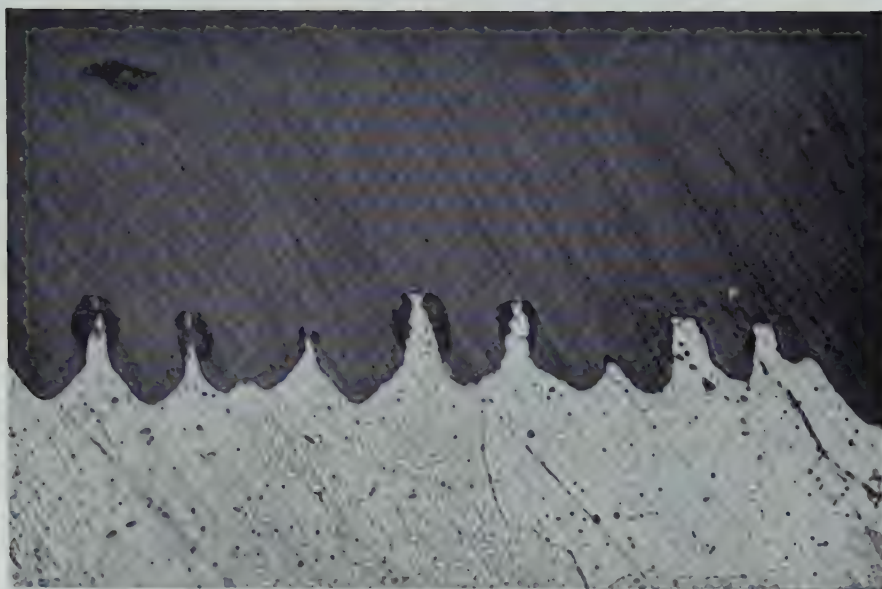


Fig. 24. — Interface sur le fer électrolytique recuit à 1 200° C
Durée d'oxydation : 3 h

(× 600)



Fig. 25. — Interface sur le fer électrolytique recuit à 1 200° C
Reproduction régulière des anomalies de l'interface
Durée d'oxydation : 3 h

(× 2 500)

sous hydrogène à 880° après laminage. On observe alors les faits suivants : l'interface métal-oxyde est parfaitement linéaire à l'examen au microscope optique, surtout au début de l'oxydation (*fig. 26*). Cependant, au bout de 3 h d'oxydation, on retrouve, au microscope électronique, l'aspect curviligne, mais alors l'amplitude des anomalies est à l'échelle du micron (*fig. 27*).

On peut donc dire que ce phénomène est général, mais que son amplitude dépend de la pureté du métal.

Nous avons attribué la formation d'anomalies considérables de l'interface sur le fer électrolytique à la présence dans ce métal de teneurs appréciables d'impuretés

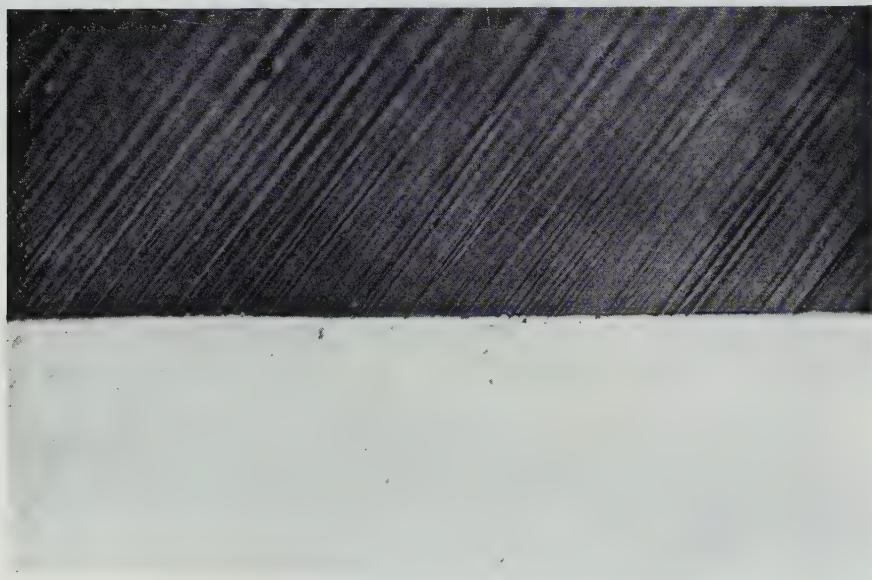


Fig. 26. — Interface sur le fer de zone fondue
Durée d'oxydation : 1 h

($\times 600$)

métalloïdiques. Il est en effet quasi impossible d'éliminer complètement certaines de ces impuretés par de simples recuits dans l'hydrogène pur, même à 1 200°, comme nous le montrerons au chapitre IV.

Remarque. — Nous avons vérifié directement que l'on peut attribuer essentiellement aux impuretés métalloïdiques les irrégularités de l'interface dans le cas du fer électrolytique, par l'expérience suivante : pour éliminer complètement les métalloïdes autres que le carbone, nous avons fondu sous vide dans un creuset de graphite pur, un échantillon de ce métal. On volatilise ainsi ces impuretés par réaction avec le carbone. On note un important dégagement de gaz au cours de la fusion. Puis nous avons traité longuement dans l'hydrogène à 1 100° puis à 1 200° le fer carburé : nous savons que nous éliminons ainsi tout le carbone introduit dans le métal fondu. Nous avons alors oxydé 3 h à 850° une plaquette de ce fer : l'interface métal-oxyde a un aspect proche de celui obtenu sur le fer de zone fondue (*fig. 28*).



Fig. 27. — Micrographie électronique de l'interface sur le fer de zone fondue
Durée d'oxydation : 3 h
(Le métal est à droite de la micrographie) (× 15 000)



Fig. 28. — Interface sur le fer électrolytique purifié par fusion
Durée d'oxydation : 3 h (× 600)



Fig. 29. — Interface sur le fer électrolytique. Oxydation préférentielle dans un joint du métal
Durée d'oxydation : 3 h (× 2 500)

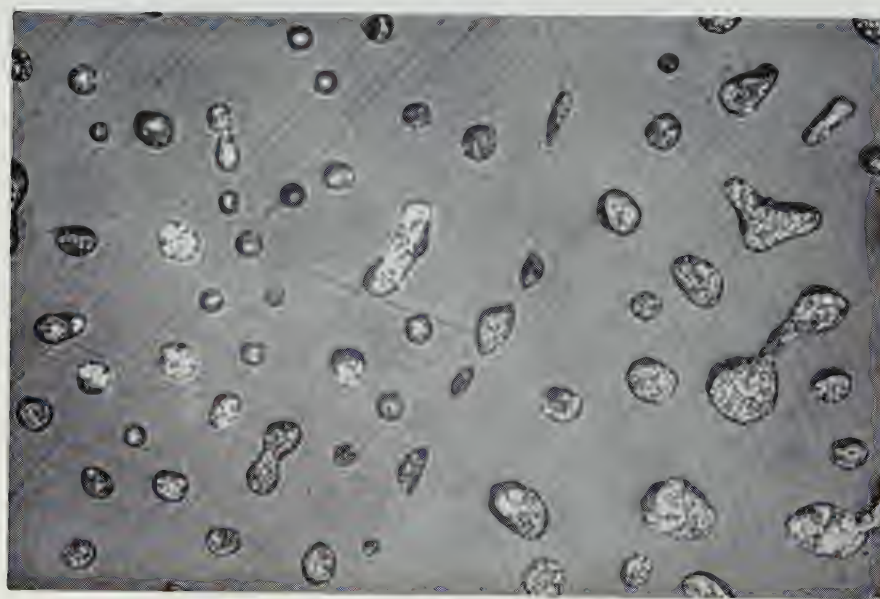


Fig. 30. — Interface sur le fer électrolytique
Examen de l'oxyde dans un plan proche de l'interface



Fig. 31. Oxydation préférentielle aux joints du métal voisin de l'interface

(125

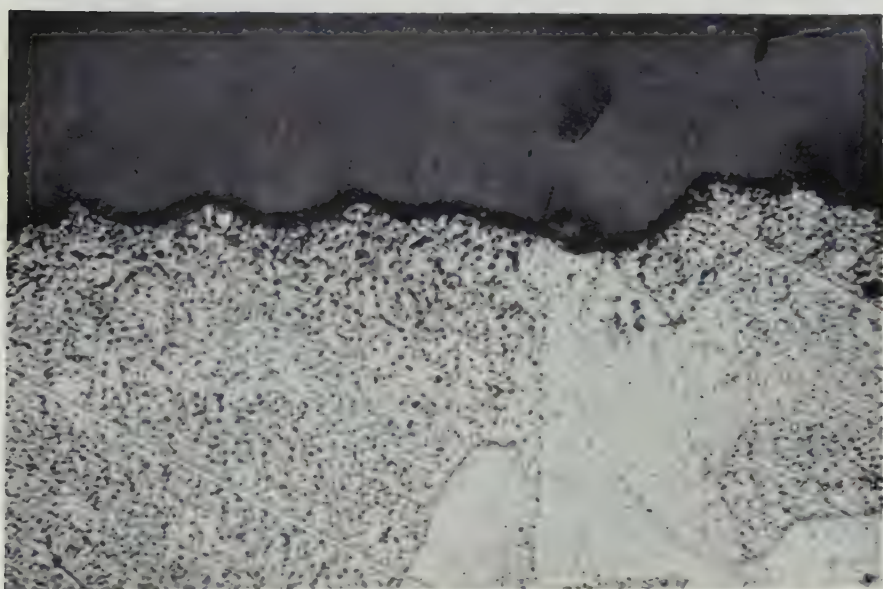


Fig. 32 Interface sur du fer électrolytique non luminé
Durée d'oxydation : 3 h

(600)

2° Influence de l'état structural du métal.

On pouvait penser que la formation d'une interface curviligne était en relation avec la structure du métal. En effet, l'attaque chimique révèle que certaines irrégularités de l'interface d'oxydation du fer électrolytique correspondent à une oxydation préférentielle le long de joints ou de sous-joints du métal (*fig. 29*).

Au contraire, il n'apparaît pas micrographiquement une relation entre la structure de l'oxyde et les irrégularités de l'interface. Nous avons examiné sur une section dans le plan de l'interface une surface oxydée de fer électrolytique : pour cela, nous avons éliminé par abrasion et polissage les couches d'oxyde externes. Les irrégularités de

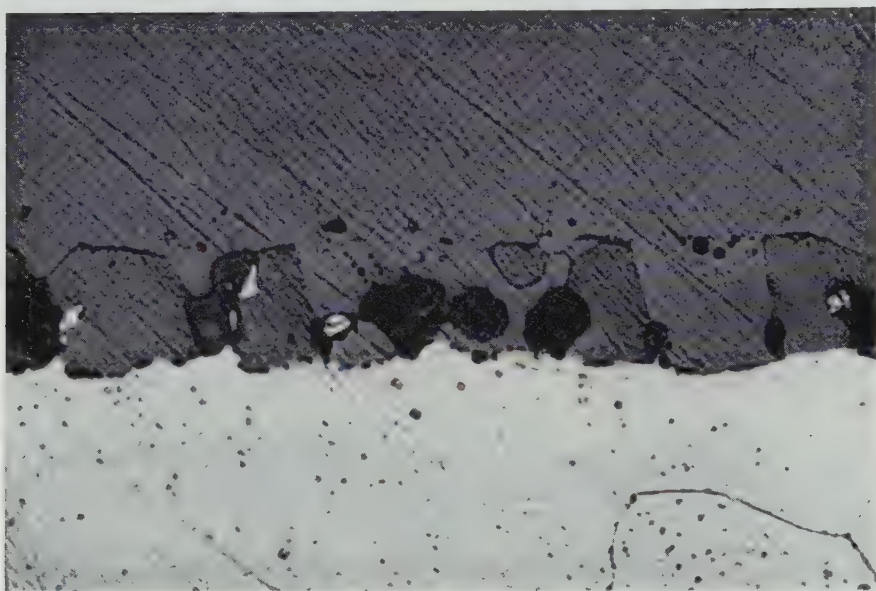


Fig. 33. — Interface sur du fer électrolytique recuit par cyclages autour de A_3
Durée d'oxydation : 3 h ($\times 600$)

l'interface apparaissent alors comme des globules de fer répartis uniformément dans la masse de l'oxyde (*fig. 30*). Par contre, en poursuivant l'abrasion on peut mettre ainsi en évidence l'oxydation préférentielle aux joints du fer (*fig. 31*).

On sait que les traitements mécaniques subis par le métal peuvent donner naissance à des orientations préférentielles qui ne sont pas toujours détruites complètement par recuit, et que l'influence des impuretés est très importante sur ce phénomène. Nous avons alors oxydé à 850° un échantillon de fer électrolytique uniquement recuit sous hydrogène à 880° après dépôt. Dans ce cas, l'interface est sensiblement linéaire, on n'observe que des anomalies de faible amplitude (*fig. 32*). Puis ce même échantillon a été laminé et recuit, à la même température pendant 24 h. Nous avons observé à nouveau sur l'échantillon oxydé, les anomalies de l'interface réparties régulièrement à la surface du métal. Nous avons aussi noté que ce phénomène apparaît quelle que soit la durée du recuit sous hydrogène, et qu'un recuit très long ne l'atténue pas.

Afin de détruire complètement la structure du métal résultant du laminage, nous avons recuit un échantillon de fer électrolytique en lui faisant effectuer des cycles de chauffage autour du point A_3 . Après huit cycles de 850° à 950° , l'échantillon a été oxydé 3 h à 850° . Nous avons alors constaté que l'interface était linéaire (*fig. 33*). Nous avons noté, dans ce cas, la présence de nombreux petits cristaux dans l'oxyde voisin du métal.

Nous avons montré que les aspects différents de l'interface dépendaient de la pureté du métal. Il semble également que l'état structural du métal joue un rôle très important à l'interface métal-oxyde.

L'étude au microscope électronique de l'interface métal-oxyde va nous permettre de mieux préciser l'influence du métal sur la structure de l'interface.

ANNEXE AU CHAPITRE II

Pour vérifier l'influence très importante du métal sur les phénomènes d'oxydation, nous avons effectué des oxydations à l'air, de fer de différentes puretés.

Nous avons noté que la pellicule d'oxyde formée à 850° C à la surface de fer Armco ou même de fer électrolytique n'est pas adhérente; elle se détache de son support,



Fig. 34. — Pellicule d'oxyde formée à la surface du fer de zone fondue après 3 h d'oxydation dans l'air, à 850° C

($\times 600$)

soit au cours de l'oxydation, soit pendant le refroidissement. Nous avons alors oxydé du fer de « zone fondue » dans les mêmes conditions et nous avons obtenu une pellicule compacte et parfaitement adhérente au métal (*fig. 34*). L'interface métal-oxyde est semblable à celui observé après oxydation dans un mélange hydrogène-vapeur d'eau.

Après une oxydation à l'air à 500° C, l'oxyde reste adhérent au métal, dans le cas du fer électrolytique. On observe alors des irrégularités à l'interface métal-oxyde (*fig. 35*). Par contre, à la surface de fer de « zone fondue » l'interface est linéaire (*fig. 36*).

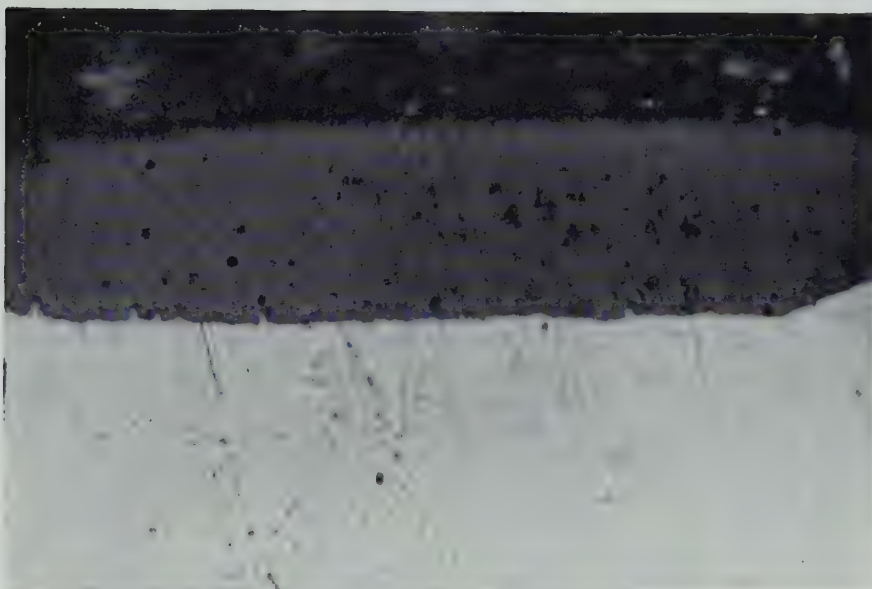


Fig. 35. — Pellicule d'oxyde formée à la surface du fer de zone fondue après 3 h d'oxydation dans l'air, à 500° C (× 800)

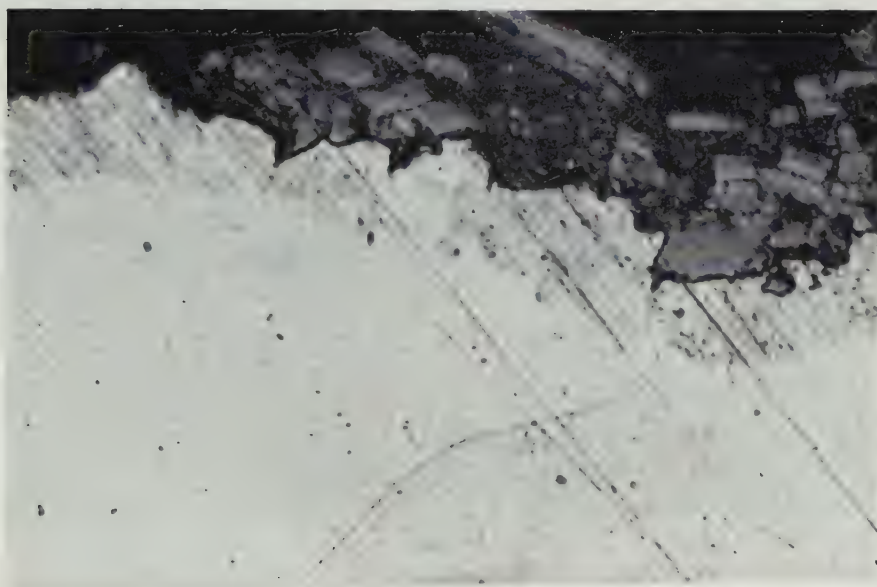


Fig. 36. — Pellicule d'oxyde formée à la surface du fer électrolytique après 3 h d'oxydation dans l'air, à 500° C (× 800)

ÉTUDE AU MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE DE LA STRUCTURE DE L'INTERFACE MÉTAL-OXYDE

L'étude du mécanisme de l'oxydation du fer a suscité de nombreuses recherches [21], [22], [23]. La période initiale de l'oxydation a été particulièrement bien étudiée grâce à la détermination des relations d'épitaxie entre le métal et l'oxyde [18], [24]. On sait que ces relations peuvent avoir une influence sur la vitesse d'oxydation [25]. Cependant, ces relations n'ont pu être déterminées que dans le cas de couches minces d'oxyde. Pour des oxydations de plus longues durées, ces recherches montraient l'intérêt de l'étude précise des réactions qui se produisent au voisinage de l'interface métal-oxyde.

Le problème se posait de connaître la structure de l'interface, afin de préciser son influence sur les phénomènes d'adhérence et d'épitaxie de la pellicule et sur la formation de l'oxyde. Le microscope électronique s'imposait comme une méthode de choix dans ce cas.

I. — LES TECHNIQUES DE RÉPLIQUES POUR LA MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE

L'étude du microscope électronique est fonction de la possibilité de réaliser des répliques convenables de la surface à examiner. Dans le cas de l'interface d'oxydation du fer, l'empreinte est effectuée sur une section plane de la plaquette oxydée. Les grandes différences de dureté et de résistance mécanique du métal et de l'oxyde rendent le polissage très délicat et très long, car il faut éviter la création de fissures ou de trous dans l'oxyde. Nous avons utilisé, pour finir le polissage, une suspension de potée dont la taille des grains ne dépassaient pas $0,1\ \mu$.

La matière d'enrobage intervient également sur la facilité du détachage de l'empreinte. Nous avons abandonné l'emploi des matières plastiques usuelles, soit parce qu'elles ont un retrait trop important, soit parce que les répliques s'en détachent dans de mauvaises conditions et se déchirent. Nous avons donc conservé la technique classique de l'enrobage dans l'alliage de Wood, qui convenait parfaitement.

Une attaque au nital à 2 % pendant 2 mn révélait tous les détails de la structure des échantillons, avec une grande finesse de résolution. Nous effectuions successivement de trois à quatre polissages à la potée et attaques au nital afin d'éliminer tous les défauts des polissages antérieurs.

La méthode habituelle de réplique directe en matière plastique (formvar) a dû être abandonnée : en effet, la réplique s'accroche, au détachage, à toutes les petites aspérités de l'oxyde et se déchire. Par ailleurs, son pouvoir de résolution est insuffisant. Nous avons essayé plusieurs méthodes de répliques en deux temps, ou positives. La méthode alcool polyvinylique-formvar, particulièrement simple et rapide, a un pouvoir de résolution insuffisant (le grossissement ne peut dépasser 10 000) et la méthode collodion-silice ne permet pas de repérer facilement l'interface.

Nous avons finalement mis au point au laboratoire la méthode de double empreinte aluminium-carbone qui, malgré un temps de préparation assez long, nous a donné satisfaction. Cette méthode dérive de la technique de BRADLEY [26].

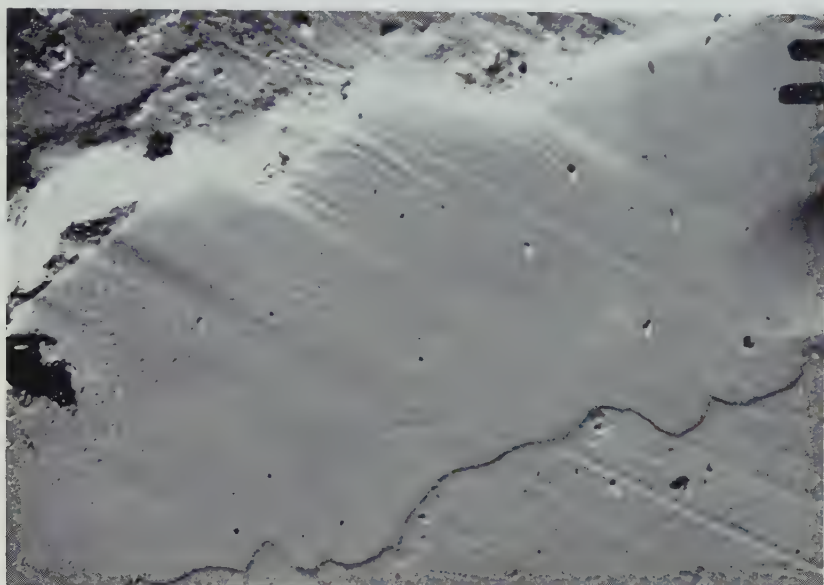


Fig. 37. — Aspect au microscope électronique
de la section polie d'une plaquette de fer électrolytique oxydée, 3 h à 750° C
(Le métal est à la partie inférieure de la micrographie)

(2 500)

Sur la surface polie et attaquée, on dépose par vaporisation sous vide une pellicule d'aluminium d'environ 5 μ d'épaisseur. Pour cela, des cavaliers d'aluminium très pur sont vaporisés sur une boucle de fil de tungstène d'un millimètre d'épaisseur, chauffée à 1 200° par effet Joule. Cette pellicule d'aluminium est renforcée, par une couche de collodion, et détachée mécaniquement de la surface : son épaisseur lui donne la résistance suffisante pour qu'elle ne s'arrache pas. Puis, sur la face de la pellicule d'aluminium qui était en contact avec la surface, on dépose par vaporisation sous vide, une pellicule de carbone extrêmement mince, de l'ordre de quelques centaines d'angströms.

On vaporise le carbone en faisant passer par deux pointes de graphite en contact un courant de l'ordre de 100 A pendant 1 à 2 s.

On détache enfin la réplique de carbone de son support d'aluminium dans une solution à 30 % d'acide nitrique. Ce détachage dure deux à trois jours. Après lavage

à l'eau distillée, on repêche la réplique sur un porte échantillon en repérant l'interface métal-oxyde. C'est cette réplique que l'on examine au microscope électronique.

L'examen des répliques à un grossissement de 2 000 permet de se rapprocher du grossissement limite du microscope optique, et d'interpréter ainsi ces répliques. On retrouve en général sur la même réplique le métal, l'oxyde et l'alliage de Wood successivement (*fig. 37*), ce qui évite toute confusion sur l'emplacement de l'interface métal-oxyde.

II. — ÉTUDE DE LA STRUCTURE DE L'INTERFACE MÉTAL-OXYDE

1° Étude de l'oxydation du fer électrolytique.

a) MISE EN ÉVIDENCE D'UNE STRUCTURE FINE A L'INTERFACE MÉTAL-OXYDE [20].

Nous avons d'abord étudié l'interface donné par le fer électrolytique préparé au laboratoire.

Des plaquettes de ce métal, découpées dans des bandes laminées à 70/100 de millimètre, ont été polies électrolytiquement, puis recuites dans l'hydrogène pur à 880°, pendant six jours.

Ces plaquettes ont été oxydées à 850° dans le mélange hydrogène-vapeur d'eau ($\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} = 5,05$), pendant des temps différents.

Au cours des premières heures de l'oxydation, on peut observer à l'interface une couche superficielle dans laquelle il apparaît une cristallisation extrêmement confuse. De l'ordre de 0,5 μ au bout d'une demi-heure d'oxydation (*fig. 38*), son épaisseur demeure inférieure à 1 μ après 1 h (*fig. 39*), comme après 3 h d'oxydation (*fig. 40 et 41*). Elle semble disparaître pour des durées d'oxydation plus longues [(*fig. 42*), 6 h d'oxydation], où elle ne subsiste que dans les zones en retrait de l'interface curviligne.

Dans tous les cas, la limite de cette couche du côté de l'oxyde est franche, tandis qu'elle est moins bien définie vers le métal, dans lequel elle semble se confondre. Afin de vérifier qu'elle se trouve effectivement dans le métal, nous avons utilisé comme réactif d'attaque de l'acide chlorhydrique dilué qui ne révèle pas la structure du fer. On ne distingue alors plus rien à l'interface (*fig. 43*).

Nous avons aussi noté que c'est sur le métal recuit pendant plusieurs jours à 880° que nous avons le plus nettement observé cette couche superficielle du métal. Sur le fer écroui (*fig. 44*) ou recuit quelques heures seulement à 880°, elle apparaît comme une bande continue, inférieure à 1 μ .

b) INFLUENCE DES CONDITIONS DE L'OXYDATION.

Influence de la température.

En abaissant la température d'oxydation, on diminue la vitesse de réaction. On pouvait prévoir que la couche superficielle devait être moins importante.

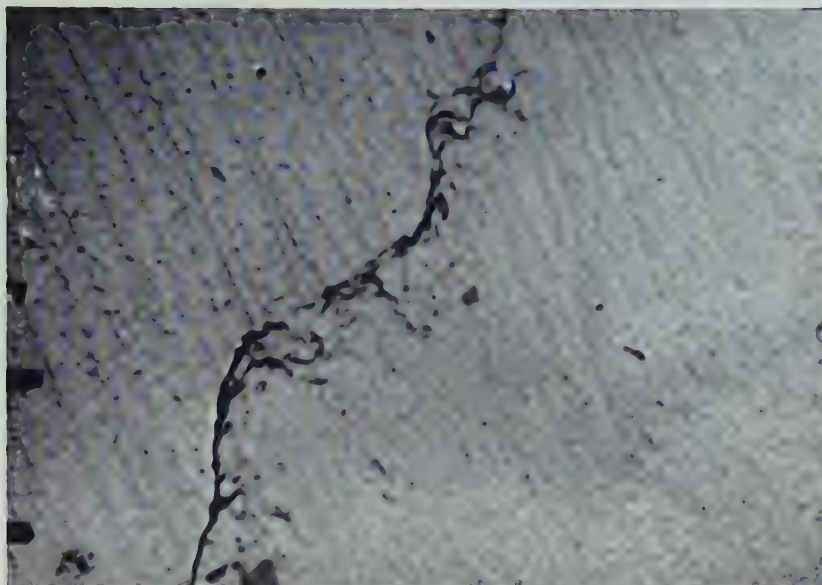


Fig. 38. — Interface sur le fer électrolytique
Durée d'oxydation : 1/2 h
(Le métal est à droite de la micrographie) (× 15 000)



Fig. 39. — Interface sur le fer électrolytique
Durée d'oxydation : 1 h (× 15 000)



Fig. 10 — Interface sur le fer électrolytique
Durée d'oxydation : 3 h

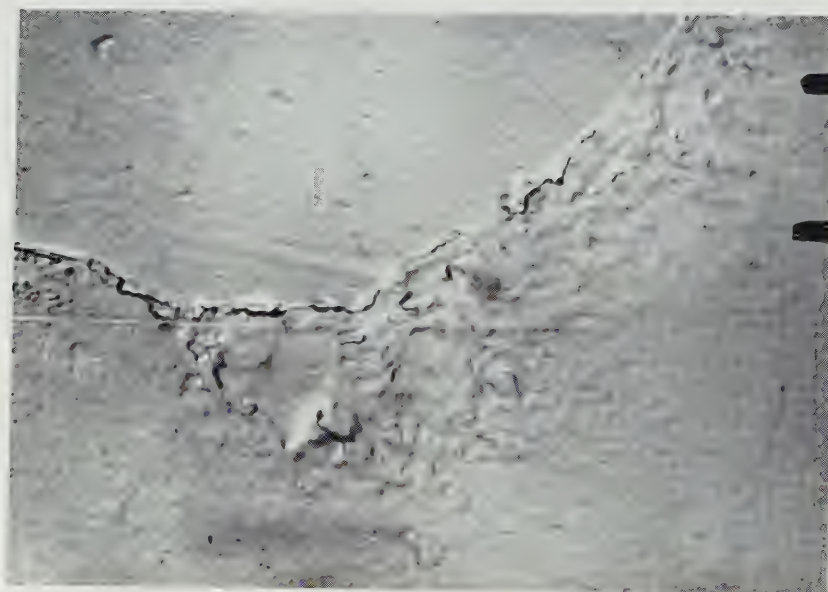


Fig. 11 — Interface sur le fer électrolytique
Durée d'oxydation : 3 h

(20 000)

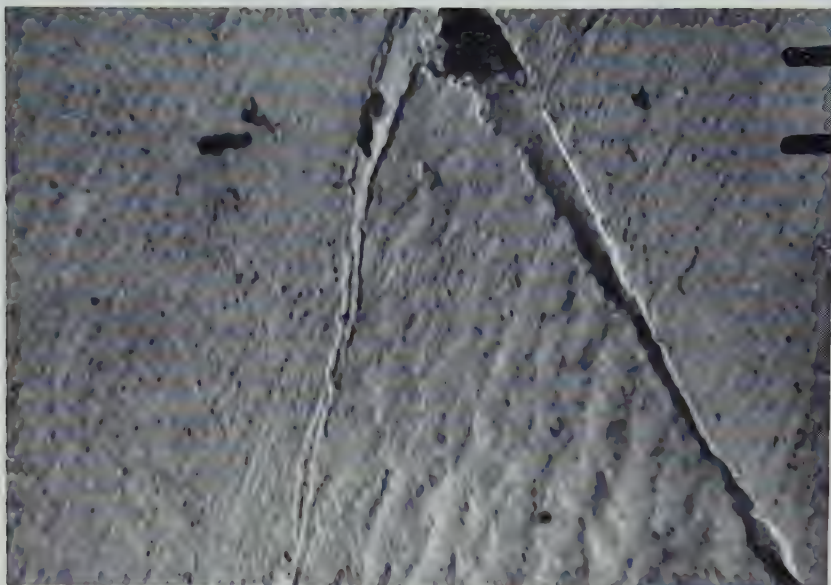


Fig. 42. — Interface sur le fer électrolytique
Durée d'oxydation : 6 h (× 10 000)

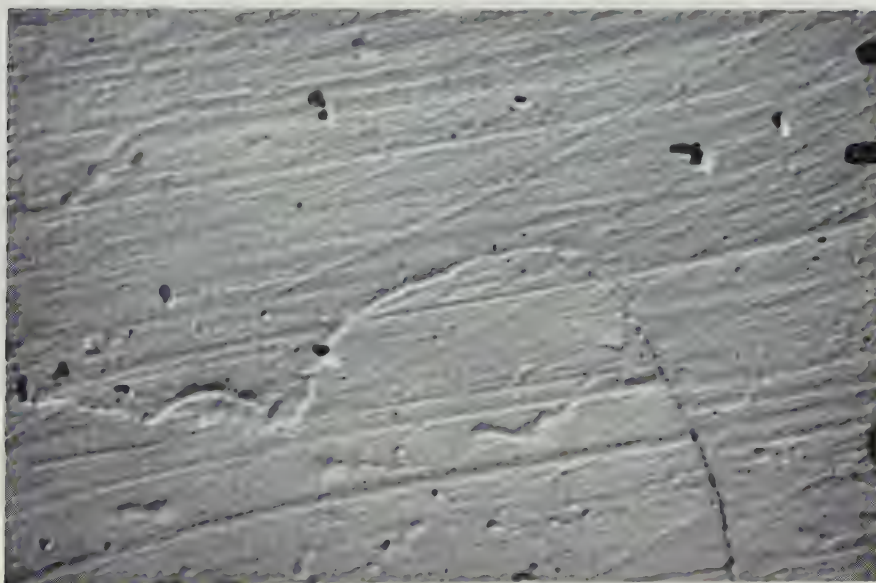


Fig. 43. — Interface sur le fer électrolytique. Échantillon attaqué à HCl dilué
Durée d'oxydation : 3 h (× 10 000)



Fig. 44. — Interface sur du fer électrolytique écroui par laminage
Durée d'oxydation : 3 h (× 10 000)



Fig. 45. — Interface sur le fer électrolytique oxydé à 750° C
Durée d'oxydation : 6 h (× 10 000)

Nous avons oxydé à 750°, dans les mêmes conditions que précédemment, des échantillons de ce fer électrolytique. Après 3 h comme après 6 h d'oxydation, cette couche est très réduite (*fig. 45*).

Influence de la vitesse d'oxydation.

Nous avons oxydé une plaquette à 850° dans un mélange hydrogène-vapeur d'eau tel que $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} = 1,78$. Nous avons montré que la vitesse d'oxydation est plus lente dans ce mélange. Après 3 h d'oxydation, nous avons noté que la couche perturbée de l'interface est extrêmement réduite (*fig. 46*).

Si l'on arrête complètement l'oxydation par un recuit sous vide, on devrait donc ne plus distinguer de couche à cristallisation confuse à l'interface. Nous avons recuit sous vide, 24 h à 850°, un échantillon oxydé plusieurs heures à la même température dans le mélange riche en vapeur d'eau. Dans ce cas, il apparaît alors à l'interface des protubérances arrondies d'oxyde dans le métal (*fig. 47*). Il semble qu'il se forme dans ces conditions des germes d'oxyde, au cours de l'oxydation très lente qui s'est poursuivie pendant le début du recuit sous vide, grâce à l'oxygène en excès provenant de la partie externe de la pellicule. On note cependant que la couche perturbée dans le métal paraît éliminée, ce qui permet de penser qu'il peut y avoir épitaxie de ces germes sur le métal.

Ces exemples montrent que les phénomènes observés à l'interface sont fonction de la cinétique de l'oxydation.

c) INFLUENCE DES IMPURETÉS MÉTALLOIDIQUES.

Nous avons purifié un échantillon de fer électrolytique par un recuit supplémentaire dans l'hydrogène à 1 200°. On abaisse ainsi la teneur de certaines impuretés métalloïdiques très difficiles à éliminer du métal.

Après oxydation à 850°, nous avons distingué à l'interface la couche superficielle dans le métal après 1 h d'oxydation, mais après 3 h d'oxydation, elle est quasi nulle (*fig. 48*).

Pour savoir si ces phénomènes sont corrélatifs à un mécanisme de l'oxydation du fer à haute température ou proviennent d'une ségrégation très fine à l'interface, il nous fallait utiliser un fer encore plus pur.

2° Étude de l'oxydation du fer de « zone fondue ».

Le fer de « zone fondue » a des teneurs en impuretés beaucoup plus basses que celles du fer électrolytique. Ce métal devait donc nous permettre de préciser la nature des phénomènes que nous avons mis en évidence à l'interface métal-oxyde.

Nous avons préparé des plaquettes d'un échantillon de ce métal laminé et recuit à 880° dans l'hydrogène.

Après oxydation à 850° dans le mélange hydrogène-vapeur d'eau tel que $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} = 5,05$, nous avons noté que l'on distingue la couche à cristallisation confuse à la surface du métal, mais seulement au début de l'oxydation. Elle est cependant très fine



Fig. 46. — Interface sur le fer électrolytique oxydé dans un mélange H_2 - H_2O
tel que $\frac{pH_2O}{pH_2} = 1,78$
Durée d'oxydation : 3 h (× 20 000)



Fig. 47. — Interface sur le fer électrolytique recuit sous vide après oxydation (× 15 000)

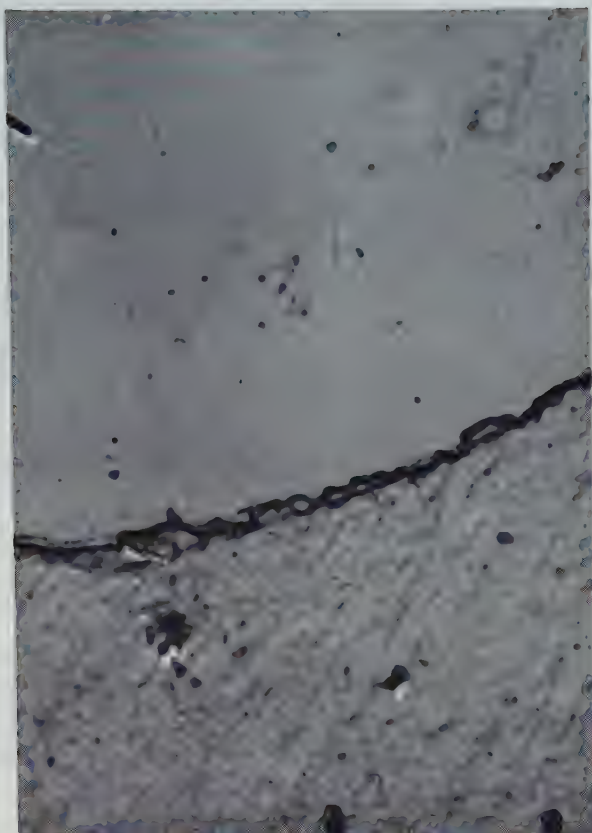


Fig. 48. — Interface sur le fer électrolytique recuit à 1 200° C
Durée d'oxydation : 3 h (× 30 000)



Fig. 49. — Interface sur le fer de zone fondue
Durée d'oxydation : 1 h à 850° C (× 20 000)

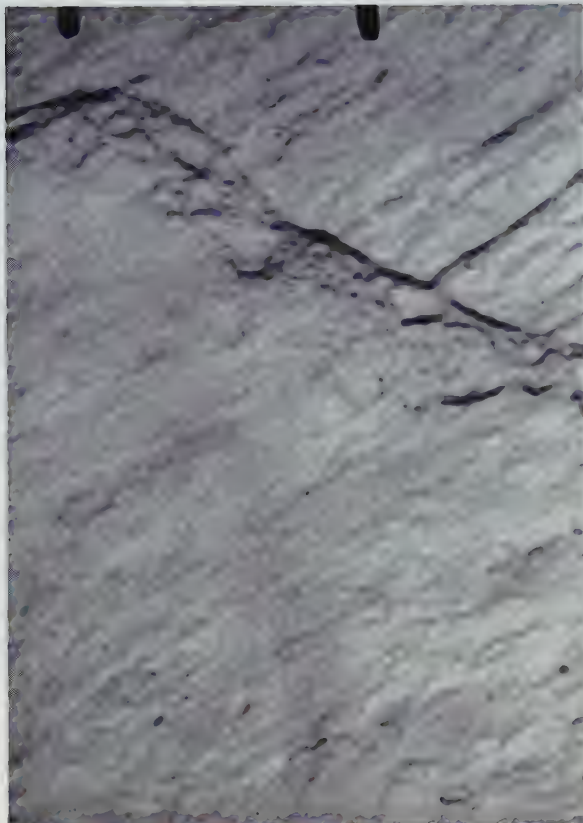


Fig. 50. — Interface métal-oxyde sur le fer de zone fondue
Durée d'oxydation : 1 h (× 40 000)



Fig. 51. — Interface sur le fer de zone fondue
Durée d'oxydation : 3 h (× 20 000)

et atteint une épaisseur maximum de $0,5\ \mu$ après 1 h d'oxydation (*fig. 49 et 50*). Après 3 h d'oxydation, on ne distingue à l'interface qu'une zone extrêmement réduite à cristallisation confuse (*fig. 51*).

Nous avons observé le même phénomène superficiel d'une façon identique après 1 h d'oxydation à 850° d'un échantillon découpé dans le barreau initial de fer de « zone fondue », ou bien d'un échantillon recuit sous vide à 880° après laminage. Cela exclut l'hypothèse que la couche à cristallisation confuse pourrait être corrélative à une absorption éventuelle d'hydrogène, ou à une pollution par une autre impureté au cours des recuits du métal.



Fig. 52. — Interface sur le fer de zone fondue oxydé 1 h à 880°C

($\times 20\ 000$)

La présence de cette couche est fonction des conditions de l'oxydation. On l'observe très bien sur un échantillon oxydé une heure à 880° (*fig. 52*). Par contre, si l'on abaisse la température d'oxydation, ou si l'oxydation est faite dans un mélange gazeux moins oxydant, elle n'apparaît pas.

III. — INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

Nous avons donc mis en évidence micrographiquement, sur le fer pur, les irrégularités de l'interface métal-oxyde et une couche superficielle à cristallisation confuse du métal. Il semble alors que les irrégularités de l'interface sont corrélatives d'une ségrégation des atomes étrangers et des imperfections du réseau au voisinage de l'interface, ce que nous nous proposons de montrer.

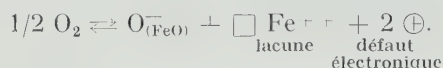
1° Aspects théoriques de l'oxydation.

Nous allons envisager les différents facteurs qui sont susceptibles d'avoir une influence sur la structure de l'interface métal-oxyde.

a) LA FORMATION DE LACUNES AU COURS DE L'OXYDATION.

Les théories de l'oxydation [21], qui ont été vérifiées expérimentalement, sont basées sur le caractère non stoechiométrique des oxydes métalliques. On sait que la phase protoxyde de fer est non stoechiométrique par défaut de métal. Les protoxydes les plus riches en fer ont sensiblement la composition stoechiométrique, soit $\text{Fe}_{0,98}\text{O}$ ou Fe_1O_1 , et possèdent les paramètres cristallins les plus élevés. Les protoxydes les plus riches en oxygène ont pour formule $\text{Fe}_{0,83}\text{O}$ et contiennent environ 10 % de lacunes dans leur réseau [2]; leur paramètre cristallin est le moins élevé. Chaque lacune dans le réseau des ions ferreux a sa charge compensée par le passage des ions voisins Fe^{++} en Fe^{+++} , la neutralité électrique du composé est ainsi respectée.

Au cours de la croissance de l'oxyde, il s'établit un gradient de la concentration en fer à travers la pellicule, tel que nous l'avons précisé au chapitre premier par des mesures de paramètres cristallins. A la surface de l'oxyde, l'oxygène réagit avec le protoxyde en créant une lacune dans le réseau d'ions fer, et des défauts électroniques, c'est-à-dire des ions Fe^{+++} . On écrit ainsi cette réaction, suivant les conventions récentes [27] :



Au contraire, à l'interface métal-oxyde, un atome de fer vient occuper une lacune de l'oxyde pour former un ion Fe^{++} , ce que l'on écrit :



Ainsi, il tend à se former à l'interface métal-oxyde une couche de protoxyde sensiblement saturée en fer, c'est-à-dire non lacunaire. Effectivement, le paramètre cristallin du protoxyde au contact du métal est constant et possède la valeur maximale (cf. tabl. IV et *fig.* 6). Il est alors difficile de penser que des lacunes de l'oxyde puissent passer directement dans le métal [28].

Mais, comme la diffusion des ions fer à travers la pellicule est prépondérante, on a émis l'hypothèse que les atomes de fer qui passent dans le réseau de l'oxyde peuvent laisser des lacunes dans le réseau du métal, parce que la diffusion de l'oxygène n'est pas suffisante pour que toutes les places vacantes soient remplies [29]. Il semble que ce mécanisme soit en partie exact, comme le suggèrent les micrographies électroniques.

Le nombre des lacunes qui se créent à l'interface devrait dépendre des conditions de l'oxydation. Il devrait être maximum au début de l'oxydation.

b) CONTRAINTES IMPOSÉES PAR L'OXYDE AU MÉTAL.

La différence des volumes spécifiques entre l'oxyde et le métal est élevée. Le coefficient de PILLING et BEDWORTH, ou rapport du volume moléculaire de l'oxyde au

volume atomique du fer, est égal à 1,76. Il existe donc des tensions interfaciales très grandes quand l'oxyde est parfaitement adhérent au métal.

Nous avons mis directement en évidence l'existence des contraintes produites par l'oxydation du métal. Nous avons découpé deux échantillons identiques dans une feuille assez mince de fer de « zone fondue », d'épaisseur initiale de 0,5 mm. L'un a été oxydé 1 h à 850° dans le mélange hydrogène-vapeur d'eau $\left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} = 5,05 \right)$ et l'autre 3 h. On constate que les échantillons se sont incurvés en cours d'oxydation, la courbure étant très importante après 3 h de chauffage (*fig. 53*). Ce résultat illustre l'adhérence parfaite durant l'oxydation de l'oxyde sur ce métal très pur (seul un cristal d'oxyde a été arraché pendant le polissage). La courbure du métal en effet n'a pu se produire au cours du refroidissement, car l'oxyde présenterait alors de nombreuses failles parallèles à l'interface.

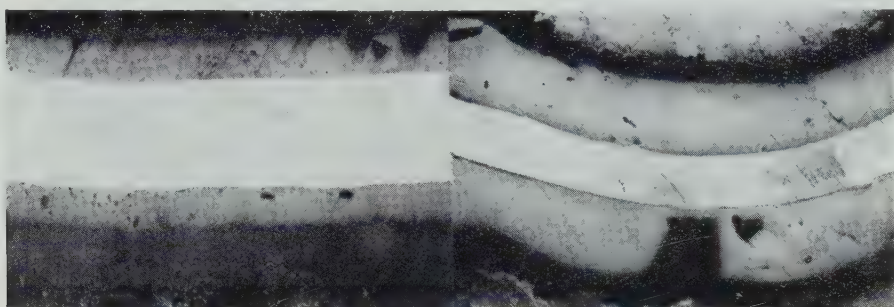


Fig. 53. — Courbure au cours de l'oxydation d'un échantillon mince de fer de zone fondue
Durée d'oxydation : à gauche : 1 h ; à droite : 3 h (× 60)

Nous pensons que l'on peut attribuer cette courbure à une légère différence des vitesses d'oxydation entre les deux faces de l'échantillon, parce que les cristaux du métal sont assez gros et traversent la plaquette. On sait que sur le cuivre la vitesse d'oxydation dépend de l'orientation du réseau du métal [24]. Si ce phénomène n'a pu être montré jusqu'à maintenant sur le fer, ce doit être uniquement à cause de la présence d'impuretés dans le métal utilisé. Nous remarquerons que l'on n'observe jamais un tel phénomène sur le fer électrolytique, qui possède, par ailleurs, des grains de dimensions plus faibles.

Nous signalerons également la diminution importante de l'épaisseur du métal durant l'oxydation (*fig. 53*) (les deux plaquettes avaient la même épaisseur initiale). On n'observe pas de séparation entre l'oxyde et le métal, mais la partie de métal oxydé est remplie entièrement par l'oxyde.

Nous ne pensons pas que cela démontre que l'oxygène diffuse dans l'oxyde avec une vitesse égale à celle du fer. La diffusion de l'oxygène doit être en réalité très faible vis-à-vis de celle du métal [22]; il a cependant été mis récemment en évidence la diffusion des anions dans les pellicules d'oxyde [30].

Les phénomènes nouveaux que nous avons mis en évidence à l'interface métal-oxyde permettent alors de fournir une interprétation plus complète de ces résultats.

2^o Défauts de réseau dans la couche superficielle du métal.

Nous pensons que c'est dans la couche superficielle du métal, à cristallisation confuse, que se rassemblent tous les défauts structuraux qui sont créés au cours de l'oxydation.

Contrairement à l'hypothèse de DRAYNICK et McDONALD [31], cette couche ne se trouve pas dans l'oxyde, où l'on n'observe pas de petits cristaux quand le métal est très pur. Par contre BECK, DUNNINGTON et FONTANA [29] ont interprété le décollement des pellicules d'oxyde comme provoqué par la formation de lacunes à l'interface métal-oxyde. Mais ils ont pensé que ces lacunes diffusent loin dans le métal, jusqu'à l'interface opposé. Nous montrons que les imperfections structurales de l'interface restent concentrées dans une couche très étroite du métal.

Nos expériences nous permettent de fournir une interprétation plus exacte du mécanisme de formation de l'oxyde à la surface du métal.

a) INFLUENCE DES IMPURETÉS SUR LA STRUCTURE DE L'INTERFACE.

Nous avons d'abord mis en évidence l'influence importante des impuretés du métal sur l'aspect de l'interface métal-oxyde. Ces impuretés peuvent intervenir de deux manières. Elles peuvent d'abord se concentrer à l'interface pendant l'oxydation, par exemple à cause d'une très faible solubilité dans l'oxyde. Dans ce cas, leur présence à l'interface peut finalement amener un changement de la structure superficielle du métal : c'est ce que nous avons observé en ajoutant au métal certaines impuretés métalliques.

D'autre part, nous avons montré qu'il doit exister à l'interface métal-oxyde des contraintes importantes, provenant de la grande adhérence de l'oxyde sur le métal. On peut penser que ces contraintes doivent créer des imperfections de réseau à l'interface. Dans ce dernier cas, on sait que les impuretés freinent le mouvement des imperfections structurales de réseau et peuvent même les bloquer, et que ce phénomène dépend beaucoup de la présence des impuretés métalloïdiques. Nous avons effectivement noté que la couche à cristallisation confuse était plus large sur le fer électrolytique que sur le fer de zone fondue, et que le traitement de purification dans l'hydrogène amenait des modifications de structure de l'interface.

b) LA FORMATION D'IMPERFECTIONS STRUCTURALES A L'INTERFACE MÉTAL-OXYDE.

Même dans le cas d'un fer de très haute pureté, longuement recuit dans l'hydrogène, nous avons observé au début de l'oxydation des défauts superficiels dans le métal. Il semble alors qu'on ne puisse uniquement attribuer à une ségrégation d'impuretés la formation de cette couche. Nous pensons que nous mettons effectivement en évidence l'existence d'imperfections de réseau produites par les contraintes exercées par l'oxyde sur le métal.

c) INFLUENCE DE L'ÉTAT STRUCTURAL DU MÉTAL.

Quelques aspects de la structure de l'interface nous ont suggéré que certains défauts de la couche à cristallisation confuse devaient aussi provenir du métal même. C'est ainsi que nous avons noté que l'on observait beaucoup plus longtemps cette couche

dans les zones en retrait de l'interface curviligne (*fig. 42*). Cela semble montrer que les impuretés ne seraient pas à la même concentration dans tout le métal. Cela pourrait expliquer que l'on observe une oxydation préférentielle dans certains joints ou sous-joints du métal.

Nous avons été amené également à penser que les imperfections structurales du métal pouvaient se « coalescer » à l'interface. En effet, nous avons noté des aspects différents de la structure de l'interface suivant le temps de recuit du métal après laminage. Dans un fer de très haute pureté, les imperfections structurales doivent s'éliminer très rapidement : à la surface du fer de zone fondue, la couche superficielle d'imperfections

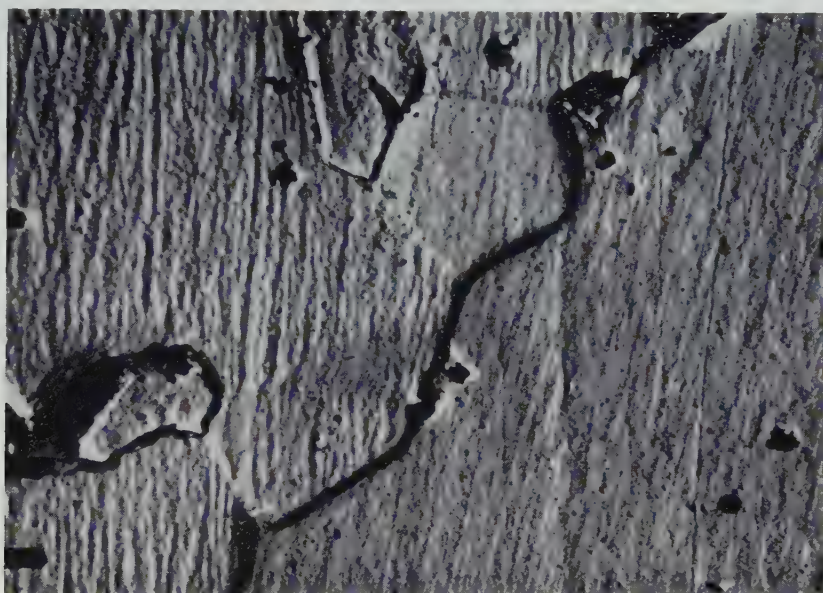


Fig. 54. — Petits cristaux d'oxyde à l'interface d'une pellicule formée à la surface de fer électrolytique fondu sous argon ($\times 10\,000$)

paraît, en effet, extrêmement réduite. C'est dans ces conditions seulement que l'on peut s'attendre à la formation d'une couche épaisse d'oxyde épitaxial.

d) SUR LA CRISTALLISATION DE L'OXYDE.

Nous avons noté l'influence de la pureté du métal sur la structure de l'oxyde. Quand le métal contient des impuretés on observe toujours une couche de petits cristaux d'oxyde le long de l'interface métal-oxyde (*fig. 54*). Au contraire, dans nos conditions d'oxydation, cette couche n'existe pas sur le fer de zone fondue.

Nous pensons que les impuretés du métal qui entrent en solution dans l'oxyde modifient sa plasticité. Ce phénomène a été signalé, pour l'oxydation du cuivre, par TYLECOTE [32]. Comme dans le cas des métaux, les impuretés doivent changer les phénomènes de cristallisation dans l'oxyde. Nous avons effectivement signalé avec COLLONGUES [33] l'existence d'une polygonisation des cristaux d'oxyde.

SUR L'INSOLUBILITÉ DE L'OXYGÈNE DANS LE FER DE HAUTE PURETÉ

De nombreux auteurs ont étudié la solubilité de l'oxygène dans le fer [34], mais la grande dispersion des valeurs qui ont été données paraît indiquer qu'un facteur a pu être négligé. Il était cependant admis que la valeur de la solubilité doit être assez basse, à cause de la grande stabilité de la phase protoxyde de fer FeO . A 850° , par exemple, cette phase a une pression de dissociation de $1,4 \times 10^{-15}$ mm Hg. Ainsi, à une température donnée, et en présence d'un excès d'oxyde, la pression d'oxygène à la surface du métal est constante et a une valeur très basse, la solubilité de l'oxygène dans le métal devrait alors être parfaitement déterminée. Cette solubilité a été déterminée pour le fer γ d'une façon assez certaine par KITCHENER et collab. [35], qui ont donné la valeur de $0,003 \% \pm 0,003$, quelle que soit la température.

FAST [36] a noté que la solubilité de l'oxygène dans le fer α devait effectivement être très faible, parce que les propriétés mécaniques du fer ne sont pas fonction de la teneur en oxygène du métal, contrairement aux teneurs en carbone et en azote. SEYBOLT [34] a ensuite donné un diagramme de la solubilité de l'oxygène dans le fer α ; d'après cet auteur, la solubilité passerait de $0,009 \%$ à 700° , à $0,024 \%$ à 850° , pour atteindre $0,030 \%$ à 900° . Ces valeurs sont plus faibles que celles indiquées par la plupart des auteurs antérieurs, mais cependant la valeur obtenue à 850° est plus élevée que celles estimées par FAST ou par SLOMAN.

Certains auteurs [35] ont insisté sur l'influence des impuretés métalliques plus oxydables que le fer : il faut, en effet, employer un fer très pur, afin d'éviter une oxydation interne par une impureté telle que le manganèse (*fig. 23*). Aucune mention n'est faite de l'influence des autres impuretés, en particulier des impuretés métalloïdiques.

Nous nous proposons de mettre en évidence l'influence de la pureté et de la structure du métal sur la solubilité de l'oxygène dans le fer, et de déterminer la valeur de la solubilité dans le fer de haute pureté préparé au laboratoire.

I. — MODES DE DOSAGE ET DE PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

1° La micro-analyse de l'oxygène.

Nous avons dosé l'oxygène dans le fer par la microméthode fondée sur la fusion réductrice mise au point au laboratoire.

La description et le mode opératoire en ont déjà été donnés par J. TALBOT [37]. Nous indiquerons donc seulement les précautions que nous avons observées au cours du dosage.

L'échantillon de fer à doser est poli électrolytiquement très soigneusement, afin d'éviter la formation d'un film d'oxyde. On vérifie qu'il n'existe pas de défaut de surface ou de faille dans le métal, les traces d'oxyde ou d'électrolyte ne pouvant en être éliminées. On coupe la partie de l'échantillon non polie.

Avant le dosage, l'échantillon est dégazé sous vide dans le creuset de graphite pendant une dizaine de secondes à une température de 1 000° environ. Ce traitement est nécessaire car, pour les teneurs en oxygène très faibles, l'oxygène adsorbé peut être en quantité aussi importante que l'oxygène en solution dans le métal, comme l'a noté A. V. SLOMAN [34].

C'est ainsi que nous avons observé la différence suivante entre deux échantillons du même métal :

- fer de zone fondue non poli et non dégazé 0,0020 %;
- fer de zone fondue poli et dégazé 0,0003 %.

En prenant ces précautions, nous avons obtenu une reproductibilité à $\pm 0,0001$ %, le poids de l'échantillon étant convenablement choisi pour avoir une précision suffisante sur la lecture du volume mesuré. On peut doser jusqu'à 0,0002 % d'oxygène dans le fer pur.

2° La purification du fer par des recuits à haute température dans l'hydrogène.

Le fer électrolytique que nous avons utilisé ne contient pratiquement pas d'impuretés métalliques plus oxydables que le fer. Mais il renferme des impuretés métalloïdiques, occluses au cours de l'électrolyse. Il était indispensable d'abaisser sa teneur en oxygène à une valeur aussi basse que possible, par des recuits dans l'hydrogène pur et sec, en évitant soigneusement la contamination par les réfractaires.

Nous donnons, dans le tableau V, le taux d'oxygène restant dans le métal après traitement par l'hydrogène à température élevée, pour un échantillon de 0,70 mm d'épaisseur. Nous indiquons également la teneur en oxygène du fer de « zone fondue » pour comparer les puretés.

TABLEAU V

TRAITEMENT DU MÉTAL PUR	TENEUR EN OXYGÈNE (en poids %)
48 h à 880°	0,0055
74 h à 880°	0,0050
48 h à 950°	0,0043
7 h à 1 200°	0,0025
25 h à 1 200°	0,0019
25 h à 1 200° + 74 h à 880°	0,0019
Fer de « zone fondue »	0,0003

Le fer électrolytique contient initialement de 0,040 % à 0,045 % d'oxygène. Nous avons noté que l'élimination de l'oxygène se fait très lentement. Il semble que l'on tende vers une valeur limite à chaque température.

Pour obtenir un métal homogène, et pour éviter la formation de failles dans les échantillons pendant le laminage, la plaquette de fer électrolytique d'épaisseur initiale 2 mm environ, était amenée jusqu'à l'épaisseur de 1,30 mm par quatre ou cinq laminages de 10 à 15 % suivis chacun d'un recuit dans l'hydrogène d'au moins 24 h à 880°. On terminait alors par un laminage de 50 %, et l'on découpait dans la plaquette écrouie des échantillons qui subissaient chacun un traitement différent de recuit de recristallisation sous hydrogène à 880° ou à 1 200°.

3° L'oxydation et la mise en équilibre du fer avec l'oxygène.

Les échantillons de fer ainsi préparés étaient polis électrolytiquement, puis oxydés dans le mélange hydrogène-vapeur d'eau tel que $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} = 5,05$.

On oxydait 1 h l'échantillon à la température de la mise en équilibre. On obtenait ainsi une couche épaisse de protoxyde de fer parfaitement adhérente; puis on le maintenait dans le vide à la température à laquelle on désirait obtenir l'équilibre du fer et de l'oxygène. Enfin, on remplissait l'appareil par de l'argon, et l'on trempait à l'eau l'échantillon saturé.

La couche superficielle d'oxyde en excès était éliminée par dissolution dans l'acide sulfurique dilué (une partie d'acide pour quatre parties d'eau) et décapage au papier émeri n° 1. Après polissage électrolytique, on examinait la surface du métal au microscope pour déceler la présence éventuelle d'inclusions d'oxyde. L'épaisseur de l'échantillon, initialement de 0,70 mm environ, passait ainsi à 0,45 mm ou même moins. Ces précautions étaient nécessaires pour éviter de doser de l'oxygène provenant d'une pénétration anormale de l'oxyde dans le métal. Après ces traitements, on déterminait alors la teneur du métal en oxygène.

L'équilibre entre le fer et l'oxygène est obtenu quand deux échantillons identiques, oxydés à la même température, mais maintenus pendant des temps différents sous vide à la température d'équilibre, donnent la même valeur en oxygène. Nous avons déterminé le temps minimum pour réaliser l'équilibre à chaque température. Pour une plaquette de fer électrolytique épaisse de 0,70 mm, ce temps est inférieur à 3 h à 850°, et à 7 h à 700°. Cela montre la vitesse de diffusion élevée de l'oxygène dans le fer. Pour parfaire la saturation les échantillons étaient maintenus deux à trois jours à la température d'équilibre.

II. — INFLUENCE DE LA PURETÉ ET DE LA STRUCTURE DU MÉTAL SUR LA SOLUBILITÉ DE L'OXYGÈNE DANS LE FER [38]

Il y a solubilité d'un constituant dans un autre quand ils peuvent former une phase unique. Nous avons donc cherché à la suite de quels traitements le fer oxydé ne présentait pas d'inclusions d'oxyde dans le métal.

Nous avons constaté que le fer électrolytique, recuit habituellement 24 ou même 48 h à 880° ou à 950° dans l'hydrogène, renfermait toujours après oxydation un nombre important d'inclusions.

Par exemple : un échantillon de fer électrolytique a été recuit 24 h à 880° dans l'hydrogène. Sa teneur en oxygène avant oxydation est de 0,016 %. Après oxydation à 850°, on distingue de nombreuses inclusions d'oxyde dans le métal (*fig. 55*) et sa teneur en oxygène est alors de 0,043 %. Cette teneur est trop élevée pour correspondre à une oxydation interne d'impuretés métalliques du métal, car leur concentration est très faible (inférieure au p.p.m.).



Fig. 55. — Inclusions d'oxyde dans le fer électrolytique oxydé à 850° C
(micrographie électronique) ($\times 2\,500$)

Par contre, des échantillons de fer électrolytique recuits longuement à 880° ou à 1 200° ne présentent plus d'inclusions après oxydation. Nous avons alors porté notre attention sur la teneur du métal en impuretés métalloïdiques.

On peut considérer que la teneur en oxygène du fer, après recuit dans l'hydrogène, indique le degré de purification du métal. Nous avons vu que cette teneur dépendait du traitement final de l'échantillon après écrouissage. Nous allons montrer l'influence de la pureté du métal sur la solubilité de l'oxygène dans le fer.

Nous avons d'abord cherché à déterminer à 850° la limite de cette solubilité.

Nous avons consigné dans le tableau VI, en regard du traitement avant oxydation, le résultat des dosages à cette température (p. 56).

On observe que l'on tend vers des valeurs en oxygène extrêmement basses à mesure que le traitement thermique à haute température permet d'obtenir une plus grande pureté et une perfection meilleure du réseau. Et finalement, il n'existe aucune

solubilité mesurable de l'oxygène dans le fer lorsque le métal est très pur et que, par suite, il est susceptible de recristalliser dans des conditions parfaites.

Le fer recuit à 1 200° ne se purifie pas au cours des traitements ultérieurs à 880°, car la teneur en oxygène du métal pur ne varie pas (tabl. V). Cependant, on observe que la solubilité de l'oxygène diminue quand on prolonge la durée du recuit de recristallisation en phase α . C'est pour cela que nous avons attribué à une meilleure perfection du réseau cette décroissance de la solubilité. Quand le métal est très pur, comme le fer de « zone fondue », il recristallise très rapidement.

Nous avons effectué simultanément un examen micrographique de chaque échantillon oxydé. Les échantillons étaient polis mécaniquement sur une section, car le polissage électrolytique attaque les inclusions d'oxyde, que l'on ne peut plus alors différencier des piqûres. Nous avons noté que l'on distingue encore quelques très fines inclusions d'oxyde quand la teneur du métal est de 0,021 % en oxygène. Pour des teneurs plus basses, nous n'en avons plus observées.

Nous avons également signalé dans le tableau VI la taille des grains obtenus après chaque traitement thermique. Il semble qu'une structure à gros grains polygonisés prenne moins d'oxygène qu'une structure à très petits grains, toutes choses égales par ailleurs. Cependant, le facteur prépondérant demeure le pureté du métal.

TABLEAU VI

TRAITEMENT DU MÉTAL PUR AVANT OXYDATION	TENEUR EN OXYGÈNE APRÈS SATURATION A 850° C (en poids %)
1° Recuit avant écrouissage à 880° C. Après écrouissage, recuits à 880° C (sous H ₂) de :	
a) 18 h	0,0250 (inclusions visibles)
b) 24 h	0,0200 (pas d'inclusions)
c) 90 h	0,0110 (petits grains 50 μ)
2° Recuit avant écrouissage 7 h à 1 200° C puis écrouissage de 50 % et recuit de :	
a) 24 h à 880°	0,0102
b) 74 h à 880°	0,0077
3° Recuit avant écrouissage 25 h à 1 200° C, puis écrouissage de 50 % et recuit de :	
a) 7 h à 1 200° + 24 h à 880°	0,0070 (gros grains polygonisés : 0,5-1 mm)
b) 7 h à 1 200° + 74 h à 880°	0,0048
4° Fer de « zone fondue » :	
a) métal initial	0,0006
b) recuit après écrouissage, 24 h à 880° C	0,0006

III. — MODE DE DIFFUSION DE L'OXYGÈNE DANS LE FER

La solubilité de l'oxygène dans du fer de haute pureté dans l'état solide est extrêmement faible ou nulle. De quelle nature est donc cette solubilité quand le métal contient des traces d'impuretés ?

Au cours de nos expériences précédentes, nous avons observé que l'on tend vers des valeurs en oxygène très basses à mesure que le traitement thermique à haute température dans l'hydrogène permet d'obtenir une plus grande pureté, mais également une perfection meilleure du réseau.

Nous avons poursuivi nos expériences en étudiant l'influence de l'écroissage du métal sur la solubilité de l'oxygène.

1° Influence de l'écroissage et du recuit [39].

Nous avons saturé à 700° du fer de zone fondue qui avait été écroi par laminage de 50 %. Dans ces conditions, on retrouve pratiquement la teneur du métal initial, soit 0,0007 %. La même expérience effectuée à 880° nous a donné exactement la même valeur. Ces résultats nous confirment que lorsque le métal est très pur, il recristallise dans des conditions parfaites, même pendant l'oxydation. Il ne peut alors y avoir diffusion de l'oxygène dans ce métal.

Pour comparer ces résultats avec des fers de pureté moins grande, et afin de déterminer l'influence du recuit, nous avons saturé à 700° des échantillons de fer

TABLEAU VII

TRAITEMENT DU MÉTAL AVANT SATURATION EN OXYGÈNE	TENEUR DU FER EN OXYGÈNE APRÈS SATURATION A 700° (en poids %)
1° Fer électrolytique recuit à 880° C sous hydrogène :	
a) trois jours à 880°	0,0050
b) ce métal écroi par un laminage de 45 %.....	0,0067
2° Fer électrolytique recuit 24 h à 1 200°	0,0024
Ce métal est écroi par un laminage de 45 % :	
a) métal écroi	0,0039
b) métal a) recuit trois jours à 750°.....	0,0033
c) métal a) recuit 16 h à 880°	0,0034
d) métal a) recuit trois jours à 880°.....	0,0024
3° Fer de « zone fondue » :	
métal écroi initialement	0,0007

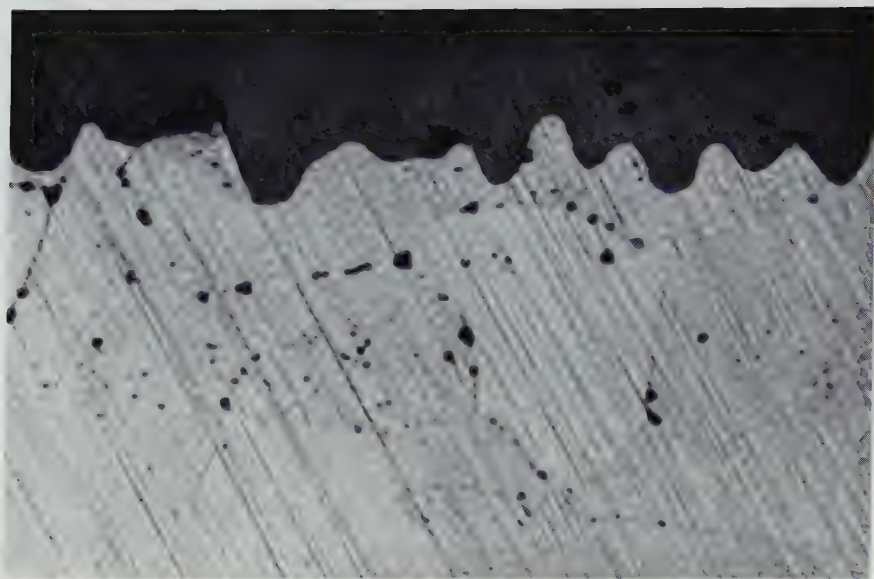


Fig. 56 Fer électrolytique écroui par une traction de 6 %
Durée d'oxydation : 1 h (attaque au nital) (1 100)

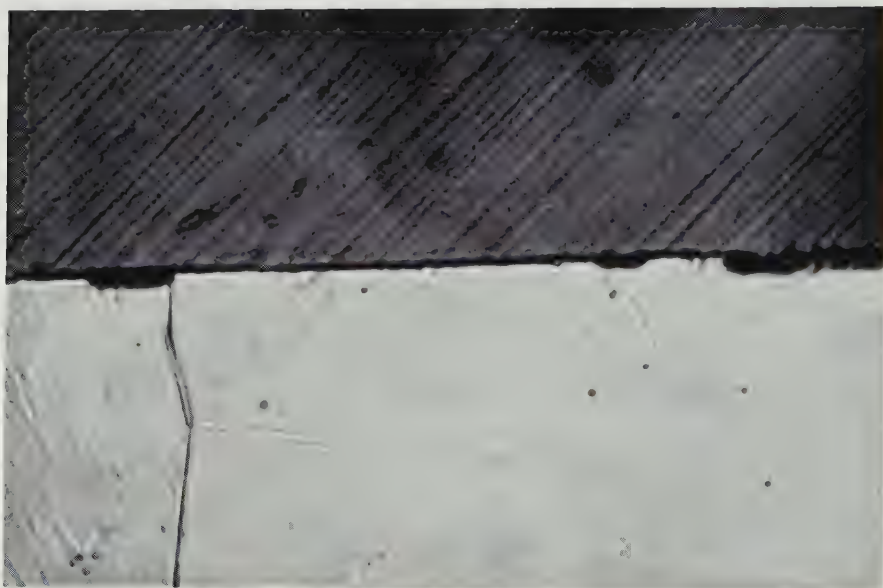


Fig. 57 Fer de zone fondue écroui par une traction de 6 %
Durée d'oxydation : 1 h (attaque au picral)
On observe également des lignes de polygonisation (1 100)

électrolytique qui avaient été écrouis. Nous avons effectué dans la même série de dosages des mesures de la teneur en oxygène qui sont reportées sur le tableau VII (p. 57).

L'examen des valeurs obtenues montre le rôle des impuretés, mais aussi celui du traitement thermique. On observe, en effet, que la solubilité de l'oxygène dans un métal écroui augmente quand ce métal renferme des traces d'impuretés métalloïdiques. Dans ce cas, il faut un recuit de plusieurs jours à 880° pour que le fer retrouve sa propriété initiale, c'est-à-dire la teneur en oxygène du métal saturé avant écrouissage. Nous pensons que l'écrouissage donne alors naissance, dans ce métal, à des défauts qui subsistent après la recristallisation, et ne s'éliminent qu'à température assez élevée.

2° Mise en évidence d'une diffusion intergranulaire de l'oxygène dans le fer [40].

Nous nous sommes proposé d'étudier la diffusion de l'oxygène par la méthode micrographique. Nous avons oxydé nos échantillons de fer à 850° pendant une heure dans un mélange hydrogène-vapeur d'eau $\left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} = 5,05\right)$ et nous avons examiné le métal et l'oxyde sur une section polie.

Si nos expériences sont effectuées sur du fer électrolytique recuit plusieurs jours sous hydrogène à 880°, l'oxydation de ce métal ne donne lieu à aucune inclusion d'oxyde aux joints des cristaux, ni à l'intérieur de ceux-ci. Mais si ce métal a subi un léger écrouissage, par exemple par une traction de 6 %, on observe alors la formation d'inclusions d'oxyde le long des joints de grain du métal les plus proches de l'interface (*fig. 56*). On peut également vérifier l'existence de cette précipitation intergranulaire de l'oxyde par un examen micrographique de la surface du métal après élimination de la couche d'oxyde au moyen d'un polissage électrolytique.

Si l'on répète les mêmes expériences avec du fer de zone fondue qui a subi un écrouissage de 6 %, on constate que l'oxydation à 850° ne donne plus d'inclusions d'oxyde dans les joints ou dans les sous-joints de polygonisation (*fig. 57*). On peut admettre, puisqu'on observe la polygonisation après un temps très court de recuit du métal de zone fondue, que celui-ci s'est restauré très rapidement pendant l'oxydation.

Cette étude micrographique confirme le résultat des dosages et donne le mécanisme de la solubilité apparente de l'oxygène dans le fer. La diffusion de l'oxygène aurait lieu essentiellement par les joints ou les sous-joints du métal où devraient se trouver les défauts résiduels résultant de l'écrouissage.

Nos expériences sont parfaitement en accord avec les résultats de J. D. FAST [36], qui a observé une rupture intercristalline du fer renfermant une teneur appréciable d'oxygène.

IV. — INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LA SOLUBILITÉ DE L'OXYGÈNE DANS LE FER

Dans le cas d'un fer contenant des traces d'impuretés, comme le fer électrolytique, nous avons noté des différences de la teneur en oxygène suivant la température de saturation, pour des échantillons de fer ayant subi le même traitement. Nous avons repris ces expériences à différentes températures en partant d'une même plaquette de

fer électrolytique afin d'éviter une dispersion des résultats pouvant provenir des différences de pureté et d'état structural entre les échantillons. Cette plaquette a été recuite après laminage pendant 24 h à 1 200° dans l'hydrogène et recristallisée 48 h à 880°. Nous avons découpé dans la plaquette des échantillons identiques qui ont été saturés en oxygène à différentes températures comprises entre 700° et 880°.

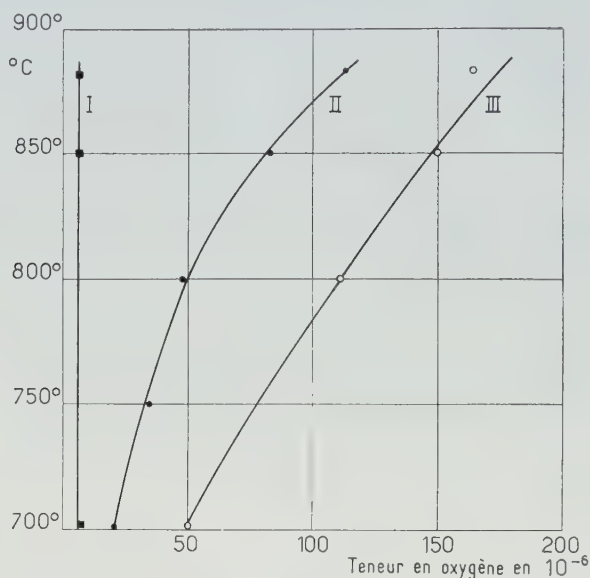


Fig. 58

Solubilité de l'oxygène en fonction de la température

Courbe I : dans le fer de « zone fondue »;
 Courbe II : dans le fer électrolytique recuit à 1 200° C;
 Courbe III : dans le fer électrolytique recuit à 880° C.

Des échantillons de fer de « zone fondue » ont été également oxydés et saturés aux mêmes températures. Nous donnons sur le tableau suivant le résultat de nos mesures.

MÉTAL	TENEUR DU FER EN OXYGÈNE EN POIDS % APRÈS SATURATION A				
	700°	750°	800°	850°	880°
Fer électrolytique recuit à 1 200° C. .	0,0019	0,0033	0,0048	0,0082	0,0112
Fer de « zone fondue »	0,0007			0,0006	0,0007

Nous avons reporté sur la *figure 58* les valeurs obtenues aux diverses températures.

On observe que la solubilité de l'oxygène dans le fer de « zone fondue » reste extrêmement faible à toutes les températures. Il semble que cette courbe devrait correspondre au véritable état d'équilibre entre le fer et l'oxygène.

Au contraire, on observe une variation de la solubilité de l'oxygène suivant la température, dans un fer moins pur. On peut attribuer cette variation à une oxydation interne des impuretés. La variation de solubilité à une même température suivant la perfection du réseau nous fait également penser à une influence de l'état structural du métal. Nous avons montré que l'on pouvait observer dans certaines conditions une diffusion d'oxyde dans les joints du métal, ce phénomène dépendant de la pureté du métal. Ce phénomène devrait également dépendre de la température [41].

CONCLUSIONS

1° Nous avons étudié l'interface fer-oxyde de fer formé au cours de l'oxydation du fer par un mélange d'hydrogène et de vapeur d'eau. Il se forme uniquement la phase protoxyde de fer dont la croissance s'effectue presque exclusivement par diffusion des ions fer dans cette phase.

Nous avons constaté différentes imperfections de l'interface, en particulier des traces d'impuretés dans le fer jouent un rôle très important et modifient le processus de l'oxydation d'une manière très sensible. Dans le cas d'un fer pur industriel, comme l'Armco par exemple, on observe une ségrégation des impuretés à la fois dans la zone superficielle du métal et dans celle de l'oxyde.

2° On observe à la surface du métal une bande riche en impuretés dont l'épaisseur peut atteindre 10 μ . On constate également avec tous les fers un interface curviligne, mais l'amplitude des irrégularités dépend de la pureté du métal. Avec les métaux de très haute pureté, en particulier le fer de « zone fondue », il est nécessaire d'utiliser le microscope électronique pour observer l'aspect curviligne. Ces irrégularités paraissent reliées à l'état structural du métal.

3° L'examen au microscope électronique de l'interface nous a permis de mettre en évidence une couche superficielle du métal, présentant de nombreuses irrégularités structurales, et que nous avons appelée « couche à cristallisation confuse ». L'épaisseur de celle-ci dépend de la pureté du métal, avec un fer de « zone fondue », elle peut être inférieure au micron.

La zone à cristallisation confuse doit dépendre des imperfections du réseau au voisinage de l'interface. Ces imperfections peuvent être créées par des contraintes provenant de la parfaite adhérence de l'oxyde sur le métal, ce que nous avons démontré par l'expérience du pliage (*fig. 53*), par une coalescence des imperfections du métal. Sur un fer parfaitement recuit et très pur, la couche de ségrégation d'impuretés a pratiquement disparu, et la couche superficielle d'imperfections paraît extrêmement réduite. Elle est visible seulement au microscope électronique.

4° La solubilité de l'oxygène dans le fer dépend également de la pureté et de la structure du métal. On tend vers des valeurs en oxygène extrêmement basses à mesure que le traitement thermique à haute température permet d'obtenir une plus grande pureté et une perfection meilleure du réseau. Il n'existe aucune solubilité mesurable de l'oxygène dans le fer lorsque le métal est très pur.

Nous avons constaté une diffusion intergranulaire d'oxyde dans le métal, lorsque le fer contient de faibles teneurs en impuretés. Cette oxydation interne dépend de l'état structural du métal, et de la température.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] G. CHAUDRON. — *Conf. Inter. React. Superf.* Pittsburgh (1948).
- [2] R. COLLONGUES. — *Thèse*. Paris (1954) . *Publ. Scient. et Techn. du Minist. de l'Air*, n° 324.
- [3] J. BÉNARD et O. COQUELLE. — *C.R.*, **222** (1946), p. 796.
O. CHOLET-COQUELLE. — *Thèse*. Paris (1947).
- [4] J. PAIDASSI. — *Thèse*. Paris (1954).
- [5] J. TALBOT, Ph. ALBERT, M. CARON et G. CHAUDRON. — *Rev. Met.*, **50** (1953), p. 817.
- [6] J. TALBOT, Ph. ALBERT et G. CHAUDRON. — *C.R.*, **244** (1957), p. 1577.
- [7] J. BÉNARD. — *Coll. Inter. Réact. État solide*. Paris (1948), p. 80.
- [8] H. PFEIFFER et C. HAUBMEYER. — *Zeits für Elektrochemie*, **59** (1955), p. 579.
- [9] L. B. PFEIL. — *J. Iron Steel Inst.*, **119** (1929), p. 501.
- [10] R. COLLONGUES et G. CHAUDRON. — *Rev. Met.*, **45** (1952), p. 699.
- [11] R. SIFFERLEN et R. COLLONGUES. — *C.R.*, **238** (1954), p. 2167.
- [12] R. COLLONGUES et R. SIFFERLEN. — *Comm. présentée à la Soc. Fr. Mét.* (octobre 1953).
- [13] R. COLLONGUES, R. SIFFERLEN et G. CHAUDRON. — *Rev. Met.*, **50** (1953), p. 727.
- [14] J. BÉNARD et J. MOREAU. — *Rev. Met.*, **47** (1950), p. 317.
- [15] G. CHAUDRON. — *Ann. Chimie* (1921).
- [16] J. BÉNARD. — *Ann. Chimie* (1939), **12**, p. 5.
- [17] E. GULBRANSEN, W. McMILLAN, K. ANDREW. — *J. Metals* (1954), p. 1027.
- [18] BARDOLLE. — *Thèse*. Paris (1955).
- [19] Ph. ALBERT. — *Rev. Met.*, **50** (1953), p. 829.
- [20] R. SIFFERLEN et C. BOURELIER. — *C.R.*, **244** (1957), p. 2160.
- [21] C. WAGNER. — *Ztsch. Physik. Chemie*, B 21 (1933), p. 25; B 32 (1936), p. 447.
- [22] M. H. DAVIES, M. T. SIMNAD et C. E. BIRCHENALL. — *Trans. AIME* (1951), p. 889.
- [23] L. HIMMEL, R. F. MEHL et C. E. BIRCHENALL. — *Trans. AIME* (1953), p. 827.
- [24] R. F. MEHL et E. L. McCANDLESS. — *Trans AIME Iron and Steel Div.*, **125** (1937), p. 531.
- [25] J. BÉNARD et J. TALBOT. — *C.R.*, **225** (1947), p. 411.
- [26] BRADLEY. — *J. Inst. Metals* (1955).
- [27] K. HAUFFE. — *Progress in Metal Physics*, **4**, p. 71.
- [28] M. CAGNET et J. MOREAU. — *C.R.*, **244** (1957), p. 2925.
- [29] B. W. DUNNINGTON, F. H. BECK et M. G. FONTANA. — *Corrosion*, **8** (1952), p. 2.
- [30] H. PFEIFFER et B. ILSCHNER. — *Zeit für Electroch.*, **60** (1956), p. 424.
- [31] A. DRAVNIKS et H. McDONALD. — *J. Electroch. Soc.*, **94** (1948), p. 139.
- [32] R. F. TYLECOTE. — *J. Inst. Met.*, **78** (1950), pp. 259 et 301.
- [33] R. COLLONGUES et R. SIFFERLEN. — *J. Chimie Phys.* (1956), p. 803.

- [34] H. A. SLOMAN. — *J. Iron Steel Inst.*, **143** (1941), p. 311. *J. Inst. Met.*, **71** (1945), p. 391.
H. A. SLOMAN et T. E. ROONEY. — *J. Iron Steel Inst.*, **148** (1943), p. 327.
A. V. SEYBOLT. — *Trans. AIME*, **200** (1954), p. 641.
F. WEVER, H. FISCHER et H. ENGELBRECHT. — *Stahl u. Eisen*, **74** (1954), p. 1521.
J. L. MEIJERING. — *Acta Met.*, **2** (1955), p. 157.
- [35] J. A. KITCHENER, J. O. M. BOCKRIS, MOLLYGLEISER et J. W. EVANS. — *Acta Met.*, **1** (1953), p. 93.
- [36] J. D. FAST. — *Rev. Techn. Philips*, **6** (1951), p. 173.
- [37] J. TALBOT. — *Thèse*. Paris (1955) et *Public. Irsid*, Série A, avril 1956, n° 137.
- [38] R. SIFFERLEN. — *C.R.*, **240** (1955), p. 2526.
- [39] R. SIFFERLEN. — *C.R.*, **244** (1957), p. 1192.
- [40] R. SIFFERLEN et M^{me} C. BOURELIER. — *C.R.*, **244** (1957), p. 2928.
- [41] R. SIFFERLEN. — *C.R.*, **247** (1958), p. 1608.
R. SIFFERLEN et R. COLLONGUES. — *Colloque CNRS*, Paris (oct. 1959).
-

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DU BIOXYDE D'URANIUM

Vu et approuvé :

Paris, le 19 janvier 1958

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 24 janvier 1958

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean SARRAILH





IMPRIMERIE